

**577. J. W. Brühl: Untersuchungen über die Molecularrefraction organischer flüssiger Körper von grossem Farbenzerstreuungsvermögen.**

[Mit theilweiser Benutzung einer Abhandlung in Liebig's Ann. Bd. 235, S. 1 für die Berichte bearbeitet vom Verfasser.]

(Eingegangen am 18. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren habe ich nachgewiesen, dass zwischen Lichtbrechungsvermögen und chemischer Constitution organischer Verbindungen einfache Beziehungen bestehen, welche zur Erforschung der atomistischen Structur dieser Körper benutzt werden können. Ich zeigte, dass die einwerthigen Elemente, und nur diese allein eine unveränderliche Atomrefraction besitzen, während der Refractionswerth der polyvalenten Atome je nach ihrer Sättigung variirt, für jeden bestimmten Sättigungsgrad aber ebenfalls constant ist. Es wurde dies sowohl für den Kohlenstoff als auch den Sauerstoff von mir nachgewiesen und ist später von R. Nasini auch für den Schwefel wahrscheinlich gemacht worden. Bei diesem Element scheinen indessen die Verhältnisse complicirterer Natur zu sein, was vielleicht sowohl darin seinen Grund haben mag, dass der Schwefel zwei-, vier- und sechswerthig auftreten kann, als auch in der meist sehr bedeutenden Dispersivkraft seiner Verbindungen. Auch von der Qualität der mit ihm verketteten Atome scheint der Refractionswerth des Schwefels mehr beeinflusst zu werden als dies bei anderen Elementen der Fall ist. Aus diesen Gründen schliesse ich vor der Hand die Schwefelverbindungen von meinen Betrachtungen aus, um zunächst die einfacheren Gesetzmässigkeiten bei dem C, H, O, N und Halogen-haltigen organischen Körpern im flüssigen Aggregatzustande gründlicher kennen zu lernen.

Für den Kohlenstoff hatte ich gefunden, dass seine Atomrefraction constant ist in den gesättigten Verbindungen desselben, z. B. denjenigen der Fettreihe. In den Reihen der Aethylen- und der Acetylen-abkömmlinge besitzt dagegen das ungesättigte Kohlenstoffatom einen höheren Refractionswerth, so dass aus dem Grade der Erhöhung auf die Zahl vorhandener Aethylen- oder Acetylengruppen geschlossen werden kann. Denn es stellte sich heraus, dass das moleculare Brechungsvermögen durch eine solche Bindung um einen nahezu gleichen Betrag wächst, gleichgültig wie sonst die Atome gruppirt sein mögen und dass das Refractionsincrement der Anzahl solcher unvollständiger (so genannter doppelter und dreifacher) Bindungen annähernd proportional sei.

Diese Regel ergab sich mit befriedigender Genauigkeit bei Körpern, welche bis zu drei Aethylenbindungen enthalten und sie ist seither

durch die Untersuchungen zahlreicher Forscher bestätigt worden. Ich machte aber seiner Zeit gleich die Beobachtung, dass Substanzen, in denen mehr als drei Aethylengruppen vorkommen, jene Regel meist nicht mehr in hinreichender Schärfe erkennen lassen, und als sehr wahrscheinliche Ursache dieser Erscheinung bezeichnete ich das gewöhnlich höchst bedeutende Dispersionsvermögen solcher Stoffe, durch welches die Molecularrefraction beeinflusst, nämlich gesteigert und zwar in unbekanntem Maasse gesteigert wird.

Inzwischen hat Hr. R. Nasini, zum Theil in Gemeinschaft mit Hrn. O. Bernheimer, eine Anzahl von Körpern mit vier und fünf Aethylengruppen spectrometrisch untersucht und gefunden, dass die beobachtete Molecularrefraction in manchen Fällen eine grössere ist als nach den von mir aufgestellten Regeln erwartet werden sollte. Er glaubt sich hierdurch zu der Schlussfolgerung berechtigt, dass die gedachte Regel falsch, eine Illusion sei. Es scheint mir indessen, dass diese Behauptung die Grenzen einer vorsichtigen Kritik überschreite und in keiner Weise haltbar sei. Denn ich hatte ja schon von vornherein meine Regel auf Körper mit mässiger Dispersion beschränkt und ausdrücklich darauf hingewiesen, dass und aus welchen Gründen Substanzen, welche vier und mehr Aethylenbindungen enthalten, jener Regel nicht mehr in allen Fällen mit genügender Genauigkeit werden folgen können. In der That beziehen sich denn auch alle jene Beobachtungen Nasini's, welche eine zu grosse Molecularrefraction ergeben, auf Stoffe von ganz enormer Dispersivkraft. Dass die Regel der Refractionsproportionalität hierdurch nicht umgestossen wird und sehr wohl geeignet ist als Hilfsmittel zur Erforschung der chemischen Constitution benutzt zu werden, soll hier des Näheren nachgewiesen werden.

§ 1. Obwohl ich bereits früher <sup>1)</sup> auf den Einfluss, welchen die verschiedene Dispersion der Körper auf ihren Brechungsindex und daher auf ihre Molecularrefraction ausübt, aufmerksam gemacht habe, so erscheint es doch wegen des actuellen Interesses des Gegenstandes angezeigt ihn an dieser Stelle nochmals kurz zu besprechen.

Die Brechungsindices aller normal dispergirender Stoffe wachsen bekanntlich fortlaufend mit abnehmender Wellenlänge, d. h. in der Richtung vom rothen zum violetten Theile des Spectrums. Dieses Wachsthum, oder die Dispersion, ist aber kein der Abnahme der Wellenlänge proportionales, sondern es schreitet in immer stärker werdender Progression fort, je kleiner die Wellenlänge wird. Wenn z. B. im rothen Theile des Spectrums für eine Abnahme der Wellenlänge  $\lambda$  von  $\frac{1}{10000}$  Millimeter ein Zuwachs des Brechungsindex von einer

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. Bd. 200, S. 166.

Einheit der zweiten Decimale stattfindet, so dass etwa an der rothen Grenze des sichtbaren Spectrums, bei  $\lambda = 0.00076$  mm (Linie A Fraunhofer's) der Brechungsindex  $n = 1.50$ , an der Grenze von Roth und Orange, bei  $\lambda = 0.00066$  (Linie C Fraunhofer's) aber  $n = 1.51$  ist, so kann für dieselbe Wellenlängen-Verminderung im mittleren Theil des Spectrums, etwa von  $\lambda = 0.00059$  (Linie D im Gelb) bis  $\lambda = 0.00049$  (Linie F im Blaugrün) der Index um 2 Einheiten und im violetten Theile des Spectrums bis zur Linie H ( $\lambda = 0.00039$ ) um 4 Einheiten der zweiten Decimale wachsen. Man hätte also

Farbe	Spectral-Linie	Wellenlänge $\lambda$	Brechungsindex $n$	Diff. von $n$ für $\lambda = 0.0001$ mm
Roth . . . . .	A	0.00076	1.50	0.01
Orangeroth . . . . .	C	0.00066	1.51	0.014
Gelb . . . . .	D	0.00059	1.52	0.02
Blaugrün . . . . .	F	0.00049	1.54	0.04
Violett . . . . .	H	0.00039	1.58	

Die Ausdehnung des Spectrums, oder das Wachsthum des Brechungsindex mit abnehmender Wellenlänge, welches die Grösse der Dispersion zahlenmässig ausdrückt, ist nun bei den verschiedenen Körpern mehr minder verschieden und daraus ergibt sich unmittelbar, dass das Verhältniss der Brechungsindices zweier Körper für eine bestimmte Lichtart (Wellenlänge) nicht auch ohne Weiteres für jede andere Lichtart gilt. Es wird vielmehr nur dann für alle Wellenlängen gleich sein, wenn die Dispersion der beiden Körper identisch ist. Je verschiedener dieselbe aber ist, desto mehr wird für jede besondere Lichtart das Verhältniss der Brechungsindices der Körper variiren. Da nun die Veränderlichkeit des Brechungsindex mit der Wellenlänge um so stärker wird je mehr diese abnimmt, so ist es klar, dass man für vergleichende Untersuchungen einen Strahl möglichst grosser Wellenlänge zu Grunde legen wird, um diese Variabilität auf das thunlich geringste Maass zu beschränken. Am vortheilhaftesten wäre es überhaupt kein sichtbares Licht, sondern einen Strahl im dunkeln Ultraroth, also einen Wärmestrahle grosser Wellenlänge zu benutzen. Wegen der Schwierigkeit solcher Messungen hat man aber bisher darauf verzichtet und sich mit einem dem rothen Ende des sichtbaren Spectrums möglichst genäherten Strahle (meist für die Fraunhofer'sche Linie A oder C) begnügen müssen.

Es ist nach Obigem verständlich, dass man beim Vergleich des Brechungsquotienten eines stark dispergirenden mit solchen schwach zerstreuer Körper für ersteren einen Werth benutzt, welcher grösser ist als er bei gleicher Dispersion der verglichenen Objecte sein würde.

Man wird somit für den dispergenteren Körper ein zu grosses Brechungsvermögen (Molecularrefraction) finden und zwar wird dieser Refractionsüberschuss allgemein um so beträchtlicher sein, je grösser die Farbenzerstreuung der betreffenden Substanz ist.

Die Erfahrung hat nun gelehrt, dass bei einer sehr zahlreichen Reihe von Verbindungen die Verschiedenheit der Dispersion nicht bedeutend genug ist, um die zwischen dem Brechungsvermögen und der Körperstructur erkennbaren Beziehungen erheblich abzuändern und unkenntlich zu machen. Es genügt dann einen Strahl aus dem rothen Theile des Spectrums den vergleichenden Untersuchungen zu Grunde zu legen. Eine Anzahl von Stoffen besitzt dagegen eine so starke Dispersion, dass der Brechungsindex beziehungsweise die Molecularrefraction hierdurch zu sehr verändert und zwar vergrössert erscheint, um noch unmittelbar zu irgend welchen Schlussfolgerungen benutzt werden zu können. In solchen Fällen müsste es natürlich von hohem Werthe sein, wenn es gelänge diesen störenden Einfluss der verschiedenen Dispersion auf irgend eine Weise zu beseitigen.

Einen Weg hierzu schien die bekannte Theorie der Lichtbrechung und Dispersion von Cauchy zu bieten. Ausgehend von der Beobachtung, dass die Brechungsindices aller normal zerstreuen Mittel (anomale Dispersion vor damals noch unbekannt) mit wachsender Wellenlänge immer kleiner werden, machte Cauchy die Annahme, dass diese Verminderung stetig fortschreite, bis die Wellenlänge einen unendlich grossen Werth erreicht und eine weitere Abnahme des Brechungsindex somit nicht mehr stattfinden kann. Seine Rechnungen führten ihn zu dem Schlusse, dass dieses Minimum des Index für jede Substanz grösser als 1 sei und einen ihr specifischen Werth darstelle. Diese Grösse würde also den von der verschiedenen Dispersion der Körper unabhängigen Grenzwert des Brechungsindex bilden und das eigentliche Maass für das Refractionsvermögen sein. Als einfachsten Ausdruck dieser Theorie gab Cauchy die Formel:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots$$

in welcher  $n$  und  $\lambda$  Brechungsquotient und Wellenlänge,  $A$ ,  $B$ ,  $C$  Constanten bezeichnen. Aus der Gleichung folgt, dass für  $\lambda = \infty$ ,  $n = A$  wird und diese Grösse somit den vom Einfluss der Dispersion freien Refractionswerth darstellt.

Für Behandlung physikalischer Probleme hatte man sich dieser Formel bereits vielfach bedient, ich versuchte es sie auch für chemische Zwecke nutzbar zu machen, indem ich bei meinen Untersuchungen in den Ausdruck der Molecularrefraction anstatt des rohen Brechungsquotienten auch den obigen Grenzwert  $A$  einführte.

§ 2. Bis dahin hatte ich mich der vorstehenden Cauchy'schen Gleichung nur in ihrer einfachsten Gestalt, also mit zwei Gliedern, bedient. Aus einem Paar für verschiedene Wellenlängen beobachteter Brechungsindices und mit Hilfe zweier Gleichungen von der Form

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

lassen sich dann also die Constanten A und B ableiten. Auf die Hinlänglichkeit dieser mit zwei Gliedern abgebrochenen Interpolationsformel wird geprüft, indem man mit Hilfe der berechneten Constanten A und B die Brechungsindices für andere Lichtstrahlen ermittelt und die so abgeleiteten Werthe mit den für die betreffenden Wellenlängen wirklich beobachteten vergleicht.

Es ergab sich, dass die zweigliedrige Formel zur hinreichend genauen Interpolation von Brechungsindices anwendbar ist: bei allen Körpern der Fettreihe, ferner bei den ungesättigten mit einer und mit zwei Aethylgruppen, bei den Acetylderivaten und der Mehrzahl der einfachen Benzolabkömmlinge. Das heisst also, dass für diese Arten von Verbindungen der dispersionsfreie Grenzwert A des Brechungsquotienten mittelst einer zweigliedrigen Interpolationsformel mit genügender Genauigkeit bestimmbar erscheint.

Es zeigte sich nun, dass wenn man die in Bezug auf den Brechungsquotienten für rothes Licht (Linie A oder C) aufgefundenen Relationen zwischen Molecularbrechung und Körperbeschaffenheit prüft, indem in den Ausdruck für die Molecularrefraction  $(n - 1) \frac{P}{d}$  an

Stelle des direct beobachteten Brechungsindex n der für unendlich grosse Wellenlänge berechnete Grenzwert A gesetzt wird, dass dann jene Beziehungen bestätigt werden. In der Fettreihe ergeben sich alle Resultate mit gleicher Genauigkeit, ob man nun den direct beobachteten Index n oder den dispersionsfreien Werth A benutzte. Bei den Reihen der ungesättigten Verbindungen, namentlich den Benzolabkömmlingen, welche sich durch ein erheblich stärkeres Dispersionsvermögen auszeichnen, fand man sogar, wie zu erwarten war, eine vollständigere Regelmässigkeit der Beziehungen, bessere Uebereinstimmung der Zahlen, wenn man sich des dispersionsfreien Refractionswerthes A bediente. Denn durch den Einfluss intensiverer Farbenzerstreuung wird, wie im vorigen § auseinander gesetzt wurde, der direct beobachtete Brechungsindex verschoben, die Molecularrefraction zu gross gefunden.

Als nun die Beobachtungen auf Körper mit vier und mehr Aethylenbindungen ausgedehnt wurden, bei welchen Substanzen es sich herausstellte, dass sie in der Mehrzahl der Fälle eine sehr bedeutende Dispersion ausüben, da zeigte es sich, dass die auf den Brechungsindex des rothen Lichtes bezogene Molecularrefraction

meistens gar nicht mehr anwendbar ist. Denn man erhielt hier Werthe, welche die aus der Constitution der Körper theoretisch abgeleiteten um einen so grossen Betrag überschritten, dass alle bisher bestätigten Beziehungen zwischen Körperbeschaffenheit und molecularer Brechung gänzlich verdunkelt wurden. Zur Veranschaulichung dieses Thatbestandes seien hier nur einige Beobachtungen angeführt, welche in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt sind.

		$(n_\alpha - 1) \frac{P}{P}$		Differenz
		beobachtet	berechnet	
Styrol . . . . .	$C_8 H_8 \mid =_4$	61.92	59.60	+ 2.32
Zimmtalkohol . . .	$C_9 H_{10} O' \mid =_4$	73.81	70.00	+ 3.81
Zimmtaldehyd . . .	$C_9 H_8 O'' \mid =_4$	76.52	68.00	+ 8.52
Zimmtsaurer Aethyl .	$C_{11} H_{12} O' O'' \mid =_4$	92.64	86.00	+ 6.64
Methyldiphenylamin .	$C_{12} H_{12} N' \mid =_6$	106.69	101.45	+ 5.24

Die zweite Columne dieser Tabelle enthält die Constitutionsformel der betreffenden Körper, in der für die Berechnung der theoretischen Molecularrefraction bequemsten Form. Es wird also das einfach verkettete Sauerstoffatom mit O', das im Carbonyl gebundene mit O'' bezeichnet, während für die Aethylenbindung (s. g. doppelte) ein besonderes Symbol  $\mid =$  eingeführt wird, dessen ich mich auch in der Folge bediene. In der dritten Columne findet man die beobachtete Molecularrefraction, bezogen auf den Brechungsindex  $n_\alpha$  der rothen Wasserstofflinie  $\alpha$ , welche mit Fraunhofer's C coincidirt. Zur Berechnung der in der vierten Rubrik enthaltenen theoretischen Molecularbrechung sind die schon früher mitgetheilten Atomrefractionen der Elemente benutzt worden. Als Refractionsäquivalent der Aethylenbindung  $\mid =$  wurde der Werth 2.3 angenommen.

Wie man sieht ergeben sich zwischen der beobachteten und der berechneten Molecularbrechung so bedeutende Differenzen, dass von einer auch nur rohen Uebereinstimmung zwischen Versuch und Theorie nicht die Rede sein kann. Denn die etwaigen Beobachtungsfehler erreichen gewöhnlich für das specifische Brechungsvermögen kaum den Werth 0.004 und für das moleculare also 0.4 für jedes 100 des Moleculargewichts. Beim Zimmtaldehyd mit dem Moleculargewicht 132 würde also der mögliche Versuchsfehler 0.5 im Maximum betragen, während die gefundene Differenz 8.52 diesen Werth um das 17fache übertrifft.

Es war nun für solche mit ganz besonders starker Dispersion ausgestatteten Substanzen von grundsätzlicher Bedeutung festzustellen,

ob die zwischen der theoretischen und der thatsächlich gefundenen Molecularrefraction auftretenden Differenzen bei Anwendung der Cauchy'schen Formel behufs Beseitigung des Einflusses der Dispersion wirklich verschwinden.

Die Formel wurde zunächst wieder in der einfachsten Gestalt, d. h. mit zwei Gliedern benutzt. Es ergab sich da, dass unter Zugrundelegung des so ermittelten Grenzwertes  $A$  in der That eine bessere Übereinstimmung zwischen der beobachteten und der auf diesen »dispersionsfreien« Index bezogenen theoretischen Molecularbrechung stattfindet. Es bleiben indessen auch in diesem Falle Differenzen, welche die möglichen Versuchsfehler bei weitem überschreiten und zwar findet man wieder die »beobachteten« Werthe zu gross. Man konnte die Ursache dieser immer noch auftretenden Differenzen darin vermuthen, dass der Werth  $A$  bei solchen stark zerstreuen Substanzen sich nicht genau genug mittelst einer zweigliedrigen Interpolationsgleichung ableiten lasse und auf diese Weise sich zu gross ergebe. Dass wirklich bei diesen dispergenteren Mitteln die zweiconstantige Gleichung nicht mehr hinreichend genau ist, zeigte sich, indem man mittelst der Constanten  $A$  und  $B$  intermediäre, d. h. nicht zur Constantenableitung benutzte, Brechungsindices zu interpoliren versuchte. Die zwischen den beobachteten und den interpolirten Indices auftretenden bedeutenden Unterschiede erwiesen die Unzulänglichkeit der zweigliedrigen Formel.

Es war demnach geboten bei solchen dispergenten Körpern einen strengeren Interpolationsausdruck zur Ermittlung des für unendliche Wellenlänge geltenden Refractionswerthes  $A$  zu benutzen. Man konnte erwarten, dass in diesem Falle der Werth  $A$  und daher auch die mittelst desselben abgeleitete »beobachtete« Molecularbrechung kleiner und also mit der »berechneten« oder theoretischen in bessere Übereinstimmung gebracht werden würde.

Der Versuch hat aber diese Vermuthung nicht bestätigt, sondern das grade Gegentheil ergeben. Als nämlich statt der zweigliedrigen Cauchy'schen Formel eine solche mit drei Constanten angewandt wurde, zeigte es sich, dass der Werth  $A$  nicht kleiner sondern immer grösser gefunden wird als im ersteren Falle. Und zwar ist diese Vergrösserung um so erheblicher je bedeutender die Dispersion des betreffenden Körpers ist.

Zur Veranschaulichung dieser Verhältnisse führe ich hier nur einige Beispiele an, indem ich im Übrigen auf das in meiner ausführlichen Abhandlung enthaltene reiche Material verweise:

I.	II.	III.	IV.		V.	VI.	VII.		IX.
	A der 2 gliedr. Formel		(A - 1) $\frac{P}{d}$	beob.			ber.	Diffe- renz	
Zimmtalkohol	1.5431	69.70	67.35	+ 2.35	1.5525	70.92	67.35	+ 3.57	
Zimmtsaures Aethyl	1.5146	86.33	82.94	+ 3.39	1.5304	89.00	82.94	+ 6.06	
Zimmtaldehyd	1.5507	69.25	65.35	+ 3.90	1.5826	73.26	65.35	+ 7.91	

Die Körper in vorstehender Tabelle sind nach der Länge ihrer Spectra, also nach der Grösse der Dispersion geordnet. Der Zimmtalkohol besitzt von diesen Stoffen das kleinste Zerstreuungsvermögen. Vergleicht man nun die Werthe von A, welche mittelst der zweigliedrigen Formel Cauchy's erhalten wurden (Columnne II) mit denjenigen, die sich aus der dreigliedrigen  $n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$ , ergaben (Columnne VI), so erkennt man in der That, dass die letzteren stets die grösseren sind und dass ferner dieser jeweilige Zuwachs des Werthes von A mit der Dispersion steigt.

Die Columnne IV und VIII enthält die aus den Constitutionsformeln der betreffenden Körper »berechnete« Molecularrefraction, also die Grösse, welche durch Summirung der für den dispersionsfreien Brechungsindex geltenden Refractionswerthe der Bestandtheile der Verbindung gefunden wird. In Columnne III ist die »beobachtete« Molecularrefraction verzeichnet, in deren Ausdruck für A der nebenstehende Werth aus der zweigliedrigen Cauchy'schen Formel eingeführt werde. Die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung (Columnne V) sind bei allen diesen Körpern, wie man sieht, zwar kleiner als die vorher für  $n_a$  gefunden, aber immerhin noch viel zu erheblich.

Es ist nun selbstverständlich, dass die Uebereinstimmung zwischen Versuch und Theorie noch mangelhafter werden muss, wenn in die Formel der Molecularrefraction statt des vorigen A dasjenige eingeführt wird, welches man aus den Brechungsquotienten der Körper mit Hilfe der dreigliedrigen Gleichung erhält. Denn der so abgeleitete Werth von A ist ja immer der grössere. Die drei letzten Columnnen der Tabelle zeigen, einen wie bedeutenden Einfluss auf das Endresultat diese Erhöhung von A ausübt. Mit Benutzung des Werthes von A, welchen die dreigliedrige Formel liefert, wächst die »beobachtete« Molecularbrechung in Columnne VII so sehr, dass die Differenzen in



Columnne IX zum Theil doppelt so gross werden als die erstbetrachteten in Columnne V.

Vergleicht man die mit der dreiconstantigen Formel erhaltenen Differenzen aus Columnne IX mit denjenigen, welche wir vorher S. 2751 mit Bezug auf den Brechungsindex  $n\alpha$  für rothes Wasserstofflicht fanden, so ergibt sich, dass dieselben nahezu gleich sind.

Es ist damit erwiesen, dass die Anwendung des vermeintlich dispersionsfreien Werthes  $A$  der Cauchy'schen Gleichung anstatt des direct beobachteten Brechungsindex  $n\alpha$  für chemische Zwecke von gar keinem Vortheil ist. Der Einfluss der Dispersion der Körper auf ihr Brechungsvermögen kann hierdurch keinesfalls beseitigt werden und um so weniger, wenn man statt der zweiconstantigen Formel die genauere mit drei Gliedern benutzt.

Dieser Umstand musste zu der Anschauung führen, dass die Cauchy'sche Theorie grundsätzlich falsch sei und es gar nicht ermögliche den Brechungswerth für unendlich grosse Wellenlängen zu ermitteln. Eine eigens zu diesem Zwecke angestellte Untersuchung hat die gedachte Vermuthung in vollem Umfang bestätigt. Ich kann jedoch hier auf den Beweis nicht eingehen. Derselbe wird den Gegenstand einer besonderen, demnächst folgenden Arbeit bilden.

Da es sich herausgestellt hat, dass weder die gewöhnliche Dispersionsformel Cauchy's noch auch irgend eine andere aus dessen oder aus anderen Theorien abgeleitete befähigt ist den Refractionswerth für unendlich grosse Wellenlänge zu ermitteln, muss man zur Zeit auf den Versuch den Einfluss der verschiedenen Dispersion der Körper auf ihr Brechungsvermögen auf theoretischem Wege zu beseitigen Verzicht leisten. Es bleibt nichts anderes übrig als den Brechungsindex für eine möglichst grosse Wellenlänge zu benutzen und ihn hinzunehmen wie ihn eben die Beobachtung unmittelbar liefert, d. h. mit der Dispersion behaftet. Durch den Versuch muss dann festgestellt werden bis zu welcher Grösse der Dispersion die Zahlenergebnisse noch zu Schlüssen benutzt werden dürfen und von welcher Grenze ab sie durch den Einfluss der Zerstreuung unsicher gemacht werden. Es lässt sich dann sogar hoffen, dass durch Sammeln eines genügenden Beobachtungsmaterials dieser Einfluss zahlenmässig bestimmbar und auf empirische Weise eliminirbar werden wird.

§ 3. Bekanntlich wurde als Maass des Lichtbrechungsvermögens von Newton der Ausdruck  $\frac{n^2 - 1}{d}$  aufgestellt und von Laplace behauptet, dass dieser Werth für jede Substanz eine constante, von Druck, Temperatur und Aggregatzustand unabhängige Grösse sei. Es stellte sich jedoch bald heraus, dass diese Annahme irrig sei und von Gladstone und Dale wurde gefunden und von mehreren anderen

Forschern bestätigt, dass die Relation  $\frac{n-1}{d}$  dem Postulat der Constanz viel näher entspreche. Obwohl nun diesem rein empirischen Ausdruck keinerlei theoretische Deutung beigelegt werden konnte, wurde er doch seither allgemein und mit Recht zur Grundlage chemisch optischer Unternehmungen genommen, weil er das von dem zufälligen Zustande der Körper am wenigsten abhängige, daher also das zur Zeit vollkommenste Maass des Lichtbrechungsvermögens darstellt. Alles was wir bisher von Beziehungen zwischen materieller Beschaffenheit und Refraktionskraft der verschiedenen Stoffe wissen, ist in der That der Benutzung jenes empirischen Maasses zu verdanken.

Vor einigen Jahren (1880) sind nun die Physiker H. A. Lorentz in Holland und L. Lorenz in Dänemark auf Grund ganz verschiedener theoretischen Untersuchungen zu dem gleichlautenden und daher um so bedeutungsvolleren Resultate gelangt, dass als charakteristischer Ausdruck des Refraktionsvermögens die Relation  $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$  zu betrachten sei, welche ebenfalls von Druck, Temperatur und Aggregatzustand unabhängig sein müsse, was auch durch Versuche dieser Forscher thatsächlich bestätigt werde. Durch die Arbeiten von L. Lorenz und seines Schülers K. Prytz wurde nun weiter festgestellt, dass während für ein und denselben Körper beim Uebergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand der Zahlenwerth jener theoretischen Relation merklich constant bleibt, in Bezug auf die empirische Grösse  $\frac{n-1}{d}$  sehr viel stärkere Schwankungen stattfinden. Dasselbe wurde neuerdings (1884) von L. Bleekrode<sup>1)</sup> für eine grössere Anzahl leicht coërcibler Gase, wie Schweflige Säure, Cyan etc. nachgewiesen. Es ist danach zweifellos, dass die neue Refraktionsconstante von dem zufälligen Zustande der Körper weniger abhängig ist als die ältere und somit vor dieser schon aus dem Grunde den Vorzug verdient. Dazu kommt noch, dass die letztere nichts anderes als eine empirische angenäherte Relation zwischen Brechungsquotient und Dichte darstellt, über deren Ursache man sich gar keine Rechenschaft geben kann, während die neue Formel theoretisch begründet wurde. In jüngster Zeit ist nun eine Arbeit von Franz Exner<sup>2)</sup> erschienen, welche mir leider, wie auch die oben erwähnte von Bleekrode, zu spät bekannt geworden ist, um noch für meine in den

<sup>1)</sup> L. Bleekrode, *Récherches expérimentales sur la réfraction des gaz liquéfiés*. Journ. d. physique (2) IV (1885) p. 109; *Proceed. Lond. Roy. Soc.* No. 233 (1884).

<sup>2)</sup> Franz Exner. Ueber eine neue Methode der Bestimmung der Grösse der Moleküle. Monatshefte d. Chemie VI (1885) S. 249. Referat von Horstmann in diesen Berichten XVIII (III) 355.

Annalen publicirte Abhandlung verwerthet werden zu können, und eine so interessante Definition für die neue Refractionsconstante liefert, dass eine Erwähnung an dieser Stelle desshalb wünschenswerth erscheint.

Die sogenannte Dielektricitäts-Constante, welche die Wirkung des umgebenden nichtleitenden Mediums (Dielectricums) auf electriche Massen ausdrückt, hängt nach Clausius<sup>1)</sup> wesentlich ab von dem Verhältniss der wahren zur scheinbaren Raumerfüllung innerhalb der isolirenden Substanz — vorausgesetzt, dass die nach Faraday leitend gedachten und durch leere Räume getrennten Molekeln des isolirenden Mediums kugelförmig sind. Man hat dann das Verhältniss

$$K = \frac{1+2v}{1-v}; \quad v = \frac{K-1}{K+2}$$

wo K die Dielektricitäts-Constante, v den durch Materie wirklich eingenommenen Raumtheil der Volumeneinheit des Dielectricums, oder das Verhältniss des von der Masse der Molekeln thatsächlich erfüllten zu dem scheinbar von ihnen occupirten Raume, darstellt.

Aus der Maxwell'schen Theorie des Lichtes folgt nun, dass die Dielektricitäts-Constante eines Körpers identisch ist mit dem Quadrat seines Brechungsindex,  $K = n^2$ , welche Beziehung durch Boltzmann's Untersuchungen<sup>2)</sup> für gasförmige und feste Isolatoren bestätigt wurde. Man kann demnach auch setzen:

$$v = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

Durch Division dieses Raumverhältnisses v in die Dichte d der Körper erhält man offenbar das »wahre spezifische Gewicht«  $\frac{d}{v}$  derselben, d. h. das Gewicht der ohne Zwischenräume mit Materie ganz ausgefüllten Volumeneinheit.

Indem man nun mit diesem Werthe in das Moleculargewicht P dividirt, ergibt sich das »wahre Molecularvolumen«, das ist der von der Molekel eines Körpers thatsächlich eingenommene Raum:

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

welcher also mit der theoretischen Molecular-Refractionsconstanten identisch ist. Es besteht also eine höchst interessante Beziehung zwischen diesem Werth und dem gewöhnlich bestimmten, d. h. scheinbaren Molecularvolumen.

Es ist z. B. das scheinbare Molecularvolumen des Wassers bei 20°:  $\frac{P}{d^{20}} = \frac{18}{0.9983} = 18,03$ , das wahre dagegen oder die Molecular-

<sup>1)</sup> Clausius, Die mechanische Behandlung der Electricität, III. Abschn.

<sup>2)</sup> Boltzmann, Wien. Akad. Ber. Bd. 67 u. 69 (1873—74).

retraction (bezogen auf rothes Wasserstofflicht  $\alpha$ ):  $\left(\frac{n_{\alpha}^2 - 1}{n_{\alpha}^2 + 2}\right) \frac{P}{d_{\alpha}^3} = 3,69$ .

Die Wassermolekeln füllen also nur den  $\frac{18,08}{3,69} = 4,886$ ten oder angenähert den fünften Theil des vom Wasser eingenommenen Raumes aus. Die relative Raumerfüllung  $v = \frac{n_{\alpha}^2 - 1}{n_{\alpha}^2 + 2}$  oder der sogenannte

Condensationscoefficient ist also für Wasser  $= \frac{1}{4,886}$ .

Man sieht nun auch ein, dass und warum der obige Ausdruck der Molecularrefraction oder das wahre Molecularvolumen einfachere und leichter zu ermittelnde Beziehungen zu der Körperbeschaffenheit liefern wird als das scheinbare Molecularvolum. Denn dieses ist ein mit der Temperatur variabler und von dieser bei den verschiedenen Substanzen in verschiedener Weise abhängiger Werth, während das wahre Molecularvolumen von Aenderungen der Temperatur und auch des Aggregatzustandes unabhängig sein muss. Es ändern sich eben hierbei nur die Abstände der Molekeln, ihr Volumen aber nicht oder nur unmerklich. Auf diese Weise erklärt sich also auch die Constanz des theoretischen Refractionsausdruckes.

Die Gleichheit von Dielektricitäts-Constante und Brechungsindex,  $K = n^2$ , gilt nun streng nur in Bezug auf einen von der Dispersion nicht beeinflussten, also für einen Brechungsindex unendlicher Wellenlänge. Sie wird also thatsächlich um so genauer stattfinden, je grösser die den Untersuchungen zu Grunde gelegte Wellenlänge ist. So wird es verständlich, dass auch der theoretische Refractionswerth  $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) \frac{P}{d}$  keine absolute, sondern nur immer eine angehäherte Constanz zeigt.

Die Beziehung zwischen Raumerfüllung  $v$  und Dielektricitäts-Constante  $K = n^2$  besteht nun ferner, wie schon erwähnt, nur in so weit als die materiellen Partikel des dielektrischen Mediums als kugelförmig angenommen werden dürfen, welche Bedingung jedenfalls nur selten und streng niemals erfüllt sein wird. Es wird nun  $v$  um so grösser gefunden, je mehr die Form der Molekel von der Kugel abweicht und eine Dimension vorherrscht. Die Bestimmung von  $v$  ergibt nämlich immer nur die relative Raumerfüllung einer Kugel, welche die Molekel einhüllen würde, d. h. der Kugel, deren Durchmesser gleich ist der grössten Dimension der Molekel. Es wird also immer nur ein Näherungswerth, nämlich die obere Grenze des Raumverhältnisses  $v$  gefunden, welche der Wirklichkeit um so mehr entsprechen wird, je ähnlicher die Form der Molekel der Kugelgestalt ist.

Die genaue Grösse des wahren Molecularvolumens oder den strengen Ausdruck des molekularen Refractionsvermögens wird man,

wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, erst denn erhalten können, wenn es möglich wird, den von der Dispersion unabhängigen Brechungsindex zu ermitteln und es ferner gelingt, in der Formel eine Correction für die verschiedene Gestalt, welche die Molekeln der verschiedenen Körper besitzen, anzubringen. Bis dahin werden wir uns mit dem Ausdruck  $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$  begnügen müssen, welcher den zur Zeit genauesten Näherungswerth der Molecularrefraction oder des wahren Molecularvolumens darstellt und jedenfalls für chemische Zwecke brauchbarer sein wird als die für willkürlich gewählte Temperaturen, z. B. irgend welche gleichen, oder solche gleicher Dampfspannungen, geltenden Relationen des scheinbaren Molecularvolumens.

§ 4. Nachdem durch physikalische Untersuchungen eine theoretisch begründete Constante für das Refractionsvermögen aufgestellt worden war, erschien es nothwendig zu prüfen, welche Beziehungen zwischen der mit dieser Constante gemessenen Molecularbrechung und der chemischen Beschaffenheit der Körper existiren, und namentlich, ob die mittelst der empirischen Relation  $\frac{n-1}{d}$  gefundenen auch für die theoretische Geltung haben.

Diese Untersuchung hat vor einigen Jahren (1882) Hr. Landolt ausgeführt, indem er seine eigenen früheren Beobachtungen und einen grossen Theil der meinen auf den Ausdruck  $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$  umrechnete und die auf diesen Werth bezogene Molecularrefraction in derselben Weise wie dies vordem für die empirische Constante geschehen war, mit der chemischen Zusammensetzung der Körper verglich. Als Resultat dieser Arbeit ergab sich, dass in der That alle bisher mit der empirischen Formel  $(n-1)\frac{P}{d}$  ermittelten Beziehungen zwischen der Molecularrefraction organischer Verbindungen und ihrer atomistischen Structur auch bei Benutzung der theoretischen Constante  $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$  aufrecht erhalten bleiben und dass hiernach beide Formeln in chemischem Sinne gleichen Werth haben und zur Controlle der Resultate neben einander benutzt werden können.

Hr. Landolt war zu dieser Schlussfolgerung unzweifelhaft berechtigt, insofern er nämlich auf Grund des ihm zu Gebote stehenden Beobachtungsmaterials zu urtheilen hatte. Allein bei weiterer Ausdehnung der Untersuchungen, namentlich auf Substanzen mit sehr starker Farbenzerstreuung, bin ich zu der Ueberzeugung gelangt, dass jene Schlussfolgerung in der erwähnten allgemeinen Tragweite nicht aufrecht erhalten werden könne.

Von dem mir zur Verfügung stehenden reichen Material kann ich an diesem Orte nur beschränkten Gebrauch machen und führe dasselbe nur in dem Maasse an, als es zur Veranschaulichung der thatsächlichen Verhältnisse unumgänglich nothwendig ist. Diese erforderliche Anzahl von Beobachtungen findet man in der folgenden Tabelle auf Seite 2760 zusammengestellt.

Die Substanzen sind hier nach der Ausdehnung ihres Spectrums geordnet, welche durch die Differenz des Brechungsindices für die äussersten beobachteten Strahlen  $n_{\lambda_2} - n_{\lambda_1}$ , ausgedrückt werden kann. Statt dieser Differenz darf auch die durch einen constanten Werth dividirte

$$\frac{n_{\lambda_2} - n_{\lambda_1}}{\frac{1}{\lambda_2^2} - \frac{1}{\lambda_1^2}} = B$$

benutzt werden, welche mit dem sogenannten Dispersionscoefficienten der zweigliedrigen Formel Cauchy's identisch ist. Derselbe kann offenbar als empirisches Maass der (partiellen) Dispersion dienen, wenn auch die Cauchy'sche Gleichung sonst (wie oben erwähnt) unbrauchbar ist. In Col. IV der vorstehenden Tabelle ist dieser Werth B als Maass der Dispersion angewendet worden.

Betrachtet man zunächst die Differenzen (Col. VII) zwischen beobachteter und aus der Constitutionsformel in Col. II berechneter Molecularrefraction  $(n_\alpha - 1) \frac{P}{d}$ , so zeigt sich, wie nach dem vorher Erörterten zu erwarten war, dass diese Differenzen mit wachsender Dispersion im Grossen und Ganzen zunehmen.

Vergleicht man nun die Zahlenwerthe der beobachteten »empirischen« Molecularbrechung in Col. V mit den in Bezug auf die »theoretische« Refractionsconstante sich ergebenden in Col. VIII, so findet man, dass die ersteren annähernd doppelt, genauer etwa  $1\frac{3}{4}$  mal so gross sind. Wenn nun die beiden Ausdrücke der Molecularrefraction chemisch gleichwerthig wären und zu denselben Resultaten führten, so müssten offenbar auch die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung für beide Refractionsconstanten in jener Relation stehen, d. h. also, in Bezug auf die Formel  $(n_\alpha - 1) \frac{P}{d}$  müssten die Diffe-

renzen nahezu  $1\frac{3}{4}$  mal so gross sein als für  $\left(\frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2}\right) \frac{P}{d}$ . Eine

Vergleichung der Columnen VII und X lehrt aber, dass dies keineswegs der Fall ist. Bei geringerer Dispersion findet allerdings, wie in der Tabelle beim Octylen, häufig ein solches Verhältniss annähernd statt. Aber selbst bei solchen schwach zerstreuenen Körpern ist dies durchaus nicht die Regel und man findet sehr oft die auf den

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
		P	B Cauchy's	$(n_a - 1) \frac{P}{d}$ beob- achtet	berechnet	Differenz	$\left( \frac{n_a^2 - 1}{n_a^2 + 2} \right) \frac{P}{d}$ beob- achtet	berechnet	Differenz
Octylen . . . . .	$C_8 H_{16} \parallel =$	112	0.45	63.90	63.10	+ 0.80	38.61	38.26	+ 0.35
Allylmethylpropylcarbinol . . . . .	$C_8 H_{16} O' \parallel =$	128	0.47	66.68	65.90	+ 0.78	39.99	39.84	+ 0.15
Aethylhexyiden . . . . .	$C_8 H_{14} \parallel =_3$	110	0.64	64.25	62.80	+ 1.45	38.47	37.96	+ 0.51
Isopropylallyldimethylcarbinol . . . . .	$C_9 H_{18} O' \parallel =$	142	0.66	74.28	73.50	+ 0.78	44.58	44.40	+ 0.18
Phenylpropylalkohol . . . . .	$C_9 H_{12} O' \parallel =_3$	136	0.91	71.65	70.30	+ 1.35	41.75	41.72	+ 0.03
Benzoylchlorid . . . . .	$C_7 H_5 Cl O'' \parallel =_3$	140.5	1.23	63.46	61.67	+ 1.79	36.79	36.26	+ 0.53
Styrol . . . . .	$C_8 H_8 \parallel =_4$	104	1.31	61.64	59.60	+ 2.04	35.85	35.28	+ 0.57
Dimethylazulin . . . . .	$C_8 H_{11} N' \parallel =_3$	121	1.38	69.76	66.95	+ 2.81	40.88	39.64	+ 0.74
Zimmtalkohol . . . . .	$C_9 H_{10} O' \parallel =_4$	134	1.38	73.81	70.00	+ 3.81	42.42	41.42	+ 1.00
Zimmtsaures Aethyl . . . . .	$C_{11} H_{12} O' O'' \parallel =_4$	176	1.62	92.64	86.00	+ 6.64	53.62	50.80	+ 2.82
Methyldiphenylamin . . . . .	$C_{13} H_{13} N' \parallel =_6$	183	1.65	106.69	101.45	+ 5.24	60.62	59.46	+ 1.16
Zimmtaldehyd . . . . .	$C_9 H_8 O'' \parallel =_4$	132	2.50	76.52	68.00	+ 8.52	43.51	40.10	+ 3.41

empirischen Refractionsausdruck bezogene Differenz viel bedeutender. Dies zeigt sich z. B. bei den an zweiter, dritter und vierter Stelle der Tabelle angeführten Verbindungen. Bei intensiverer Dispersion findet man nun, wie in der Tabelle schon beim Phenylpropylalkohol, dass die »empirische« Refractionsconstante fast immer weit grössere Differenzen ergibt, häufig drei, vier und fünffach so grosse als die theoretische. Es zeigt sich somit, dass die beiden Refractionsausdrücke durchaus nicht immer zu denselben Resultaten führen. Dies findet allgemein nur statt bei den Körpern der Fettreihe, bei den ungesättigten dagegen nur wenn die Dispersion eine mässige ist und selbst dann nicht ausnahmslos. Da somit die Uebereinstimmung zwischen der beobachteten und der aus der Körperstructur berechneten Molecularrefraction in Bezug auf die theoretische Constante eine viel bessere ist, so gebührt derselben wie in physikalischer so auch in chemischer Hinsicht entschieden der Vorzug vor dem empirischen Refractionsausdruck. Die bedeutenden, vielfach geradezu colossalen Differenzen, welche der letztere ergibt, rühren demnach durchaus nicht allein von dem Einfluss der Dispersion her, sondern sind vielmehr, und sogar zum wesentlichsten Theil, in der Beschaffenheit jener Constante selbst zu suchen, welche eben nicht das richtige Maass für das Refractionsvermögen darzustellen scheint.

Der Versuchsfehler bei Bestimmung des specifischen Brechungsvermögens  $\frac{n_{\alpha}^2 - 1}{(n_{\alpha}^2 + 2)d}$  beträgt ungefähr 0.0027 oder für die Molecularrefraction circa 0.27 für jedes 100 des Moleculargewichts P. Vergleicht man nun die Differenzen in Col. X mit den Werthen von P in Col. III, so ergibt sich, dass eine wesentliche und in's Gewicht fallende Ueberschreitung dieser Fehlergrenzen erst bei sehr starker Dispersion, wie diejenige des Dimethylanilins oder des Zimmtalkohols, stattfindet. Die empirische Refractionsconstante liefert dagegen, wie aus Col. VII ersichtlich, schon bei viel geringerer Dispersion so bedeutende Differenzen, dass sie zur Ermittlung der Constitution nicht mehr mit Sicherheit benutzt werden und betreffs der Anzahl vorhandener Aethylenbindungen vielfach zu irrigen Schlüssen führen könnte.

Da somit die bisher als Ausdruck der Molecularbrechung angewandte empirische Relation  $(n - 1) \frac{P}{d}$  nur für die Körper der Fettreihe allgemein brauchbar ist, für die ungesättigten aber unzuverlässige und bei einigermassen starker Dispersion gänzlich unbrauchbare Resultate liefert, so ist dieselbe für chemische Zwecke zu verwerfen. Zur Untersuchung der Beziehungen zwischen Lichtbrechungsvermögen



und Körperconstitution ist vielmehr statt jener Relation die theoretische Constante  $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \frac{P}{d}$  zu benutzen, welche von einer solchen Beschränkung auf gewisse Körperklassen frei und auch hinsichtlich der Dispersion einer viel ausgedehnteren Anwendbarkeit fähig ist.

Bis zu einer Dispersion, welche ungefähr derjenigen des Zimmtalkohols gleich kommt, ist die auf dem Index  $n_\alpha$  bezogene »theoretische« Molecularrefraction als Hilfsmittel zur Erforschung der chemischen Structur organischer Verbindungen noch ohne Weiteres anwendbar, auch bei Substanzen die mehr als drei Aethylenbindungen enthalten. Bei noch grösserer Farbenzerstreuung ist dies dagegen zur Zeit noch nicht möglich. Denn man besitzt gegenwärtig weder eine brauchbare theoretische Methode noch das genügende Beobachtungsmaterial um in empirischer Weise den Einfluss der Dispersion auf das Brechungsvermögen quantitativ feststellen zu können und so beseitigen zu lernen. Es ist aber zu hoffen, dass dies bei fortgesetzter Erweiterung des Beobachtungsmaterials auf dem letzteren Wege gelingen wird.

Nichtdestoweniger bildet das Refraktionsvermögen auch mit der gegenwärtigen Beschränkung ein werthvolles Hilfsmittel zur Erforschung der chemischen Constitution der Körper. Ich erinnere nur daran, dass erst vor Kurzem die HH. Poleck in Breslau<sup>1)</sup> und Eijkman in Japan<sup>2)</sup> mittels der Molecularbrechung das Safrol aus *Sassafras offic.* und das Shikimol aus *Illicium religiosum* (japanisch Shikimino-ki) als identisch und ferner auch als Derivat des Allylbenzols erkannt haben, welches Resultat durch die analytisch chemische Untersuchung bestätigt werde.

Auch zu der gegenwärtig wieder acut gewordenen Frage nach der Constitution des Benzols, der Terpene, des Naphtalins und anderer typischer Verbindungen liefert das spectrometrische Studium werthvolle Beiträge, wie ich in meiner Abhandlung in den Annalen schon erwähnt habe und demnächst noch eingehender erörtern werde.

Schliesslich bemerke ich, dass auch in betreff der Acetylenbindung die neue theoretische Refraktionsconstante einfache und klare Resultate ergibt, während die empirische Constante zu höchst unerwarteten und unwahrscheinlichen Schlüssen bezüglich der Acetylderivate führte. Hinsichtlich der Einzelheiten muss auch hier auf die in den Annalen erschienene Abhandlung verwiesen werden.

Freiburg i./B. October 1886.

<sup>1)</sup> Poleck, diese Berichte XVII, 1940 und XIX, 1094.

<sup>2)</sup> Eijkman, Recueil d. trav. chim. d. Pays-Bas IV, 32.