

Tripelsalz, isomorph mit dem auf analogem Wege zu erhaltenden Chromoxydsalz.

Mit Chlorbaryum geben beide Salze ein schwer lösliches in grünen Nadeln ausfallendes Baryumdoppelsalz.

Bei gewöhnlicher Temperatur hält sich die Lösung dieser Salze lange Zeit unverändert; beim Kochen tritt rasch Zersetzung unter Kohlensäureentwicklung und Bildung von Oxydulsalz ein, und zwar besonders leicht bei Gegenwart von freier Oxalsäure.

Kohlensäure und ätzende Alkalien fällen beim Kochen schwarzbraunes Oxydhydrat; Ammon wirkt dagegen in der Kälte nicht ein, beim Erhitzen bilden sich Cobaltidammonium-Verbindungen.

Schwefelwasserstoff und schweflige Säure wirken schon in der Kälte reducierend ein. Wie schon erwähnt, schlugen Versuche zur Herstellung eines analogen Nickelsalzes fehl und scheint letzteres nicht zu existiren.

Basel, Universitätslaboratorium.

646. J. W. Brühl: Ueber Herrn Julius Thomsen's vermeintliche Aufklärung der Molecularrefractions-Verhältnisse.

(Eingegangen am 9. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im 16. Heft dieser Berichte hat Hr. Thomsen einen Aufsatz veröffentlicht, in welchem er sich gegen die von mir vertretene Ansicht, dass die Molecularrefraction der Körper ausser von ihrer empirischen Zusammensetzung auch von der chemischen Constitution abhängig sei, wendet. An Stelle meiner Auffassung von dem Einfluss der s. g. mehrfachen Bindung der Atome setzt er eine andere Interpretation der Thatsachen, welche freilich für den Sachkenner einer Widerlegung nicht bedarf, deren Haltlosigkeit aber auch dem Fernerstehenden sehr leicht nachzuweisen ist.

Hr. Thomsen stellt sich die Aufgabe zu untersuchen, ob nicht die Molecularrefraction der Kohlenwasserstoffe sich mit hinlänglicher Genauigkeit ohne Berücksichtigung der Bindungsart der Kohlenstoffatome ableiten lässt, also unter der Annahme, dass der Einfluss der Bindungen gleich Null sei.* Bezeichnet man die Kohlenwasserstoffe durch die allgemeine Formel $nC + mH_2$, so würde also jener Annahme entsprechend die Molecularrefraction R durch den Ausdruck

$$R = nx + my$$

darzustellen sein, in welchem x und y die Refractionswerthe von C

und H_2 bilden. Nach dieser Vorstellung sollte also die chemische Constitution von keinem Einfluss auf die Molecularbrechung sein, sondern lediglich das Mischungsverhältniss der Elemente. Es ist nun recht lehrreich zu betrachten, wie Hr. Thomsen seine Aufgabe zu lösen versucht. Die Refractionswerthe x und y werden nämlich aus fünf Kohlenwasserstoffen mit constanter Anzahl von Kohlenstoff- und variirenden Mengen von Wasserstoffatomen berechnet, und zwar bedient sich Hr. Thomsen folgender, meinen Abhandlungen entnommenen Werthe für die Molecularrefraction $\left(\frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2}\right) \frac{P}{d}$, welchen ich zugleich die Unterschiede für die Zusammensetzungsdifferenz von H_2 an die Seite stelle.

		Mol.-Refr.	Differ. für H_2
Octylen	C_8H_{16}	38.61	+ 0.14
Aethylhexyliden . . .	C_8H_{14}	38.47	+ 2.1.42
Xylol	C_8H_{10}	35.62	— 0.36
Styrol	C_8H_8	35.98	+ 1.47
Acetenylbenzol . . .	C_8H_6	34.51	—
	Mittel für H_2 :		+ 0.67

Der flüchtigste Blick auf diese Zahlenwerthe der Molecularrefraction lehrt nun, dass es ein unmögliches Beginnen ist aus ihnen die Atomrefraction des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs ableiten zu wollen. Denn der Unterschied der Refractionswerthe für die Zusammensetzungsdifferenz H_2 zeigt nicht die geringste Regelmässigkeit, er ist bald positiv, bald negativ und variirt zwischen + 1.47 bis — 0.36. Daraus geht schon mit Sicherheit hervor, dass diese Differenzen gar nicht, wie Herr Thomsen glaubt, das Brechungsäquivalent von H_2 darstellen, sondern dass in ihnen auch der Unterschied in der Constitution der betreffenden Körper zum Ausdruck kommt. Wollte man daher das Mittel + 0.67 als den Refractionswerth von H_2 annehmen und damit aus den vorstehenden Beobachtungen den Werth von C_8 und so die Atomrefraction von C bestimmen, so müsste man nothwendiger Weise zu verkehrten Resultaten gelangen. Herr Thomsen nimmt denn auch nicht das obige, mit Hülfe der vier Species berechnete Mittel, sondern einen nach der Methode der kleinsten Quadrate abgeleiteten Mittelwerth als Refraction von H_2 an. Er erhält auf diese Weise statt 0.67 die Zahl $0.84 = y$ und mit derselben die Atomrefraction des Kohlenstoffs $x = 4.014$. Allein diese vollkommeneré Rechenmethode kann offenbar wenig helfen, wenn, wie im vorliegenden Falle, das ganze Verfahren grundsätzlich unhaltbar ist.

Herr Thomsen zeigt zwar, dass wenn mit Hülfe seiner Constanten die Molecularrefraction jener fünf Kohlenwasserstoffe mit der Formel

$$R = n \cdot 4.014 + m \cdot 0.84$$

zurück berechnet wird sich eine befriedigende Uebereinstimmung mit den Beobachtungen ergibt. Das ist aber ganz selbstverständlich und beweist natürlich gar nichts. Eben so wenig kann als Beweis für die Richtigkeit jener Formel angeführt werden, dass sie auch noch für einige andere Beobachtungen anwendbar ist. Das wird bei jedem empirischen Interpolationsverfahren der Fall sein, welche Form man demselben auch geben mag. Ausser der Molecularrefraction lässt sich ebenso jede andere physikalische Eigenschaft einer binären Verbindung mit ihrer empirischen chemischen Formel in Connex bringen. Man hat nur die Beobachtungen für eine Anzahl Substanzen gleichgültig welcher Constitution zusammen zu stellen und mit Hülfe irgend eines Ausgleichverfahrens die den Elementen zugehörigen Constanten zu berechnen. Es ergibt sich dann eine Interpolationsformel, welche stets mit mehr oder minder grosser Annäherung den zu Grunde gelegten Beobachtungen und noch einigen andern sich anschliessen wird. Dies ist ja allgemein bekannt und durch Herrn Thomsen's erneuten Nachweis der Ausführbarkeit einer derartigen arithmetischen Operation ist eigentlich nicht viel gewonnen. Denn Niemand wird deshalb behaupten wollen, dass den auf solche Weise erhaltenen Zahlenwerthen irgend eine Bedeutung zukomme und dass die Ableitung der physikalischen Constanten der Elemente auf dem erwähnten Wege der empirischen Interpolation statthaft wäre.

Derartigen Zahlenwerthen ist denn auch immer nur eine beschränkte Anwendbarkeit eigen und so ist es auch mit Herrn Thomsen's angeblichen Refractionsgrössen. Zwar versucht derselbe glauben zu machen, dass diese zur angenäherten Ableitung der Molecularrefraction aller Kohlenwasserstoffe benutzt werden können, allein der versuchte Nachweis ist als ein missglückter zu bezeichnen. Denn auf dem von Hr. Thomsen eingeschlagenen Wege ist es gar nicht möglich ein klares Urtheil darüber zu gewinnen, bis zu welchem Grade die mittelst seiner Constanten berechneten Werthe der Molecularrefraction mit den beobachteten übereinstimmen und darauf kommt es doch hier ganz allein an. Aber es ist sehr einfach die Sache vollständig übersichtlich darzulegen, indem man eben die Thomsen'schen Constanten zur Ableitung der Molecularbrechung aller untersuchten Kohlenwasserstoffe anwendet und die so erhaltenen Zahlen mit den beobachteten vergleicht. Da ergibt sich denn, dass die Grössen x und y zwar für mehrere Verbindungen ausreichende Resultate liefern, aber bei einer ganzen Anzahl anderer ist dies nicht der Fall und man findet dann Differenzen, die alle möglichen Versuchsfehler bei weitem über-

schreiten¹⁾. Die bisher gebräuchlichen und auf rationelle Weise abgeleiteten Atomfractionen führen dagegen bei allen Kohlenwasserstoffen mit Ausnahme des Naphtalins und des Dimethylnaphtalins, deren sehr bedeutende Dispersion die Abweichung genügend erklärt, zu befriedigender Uebereinstimmung mit der Beobachtung. Da Herr Thomsen das mangelhafte Resultat bei diesen beiden Körpern (dessen natürliche Ursache aber bekannt ist) ganz besonders hervorhebt, und darauf einen grossen Werth legt, dass hier grade seine Constanten zu ausreichenden Ergebnissen führen, so wäre es wohl zur Orientirung des Lesers recht nützlich gewesen auch die anderen Fälle zu erwähnen, nämlich diejenigen, bei welchen die gebräuchlichen Atomrefractionen sich bewähren, die Grössen x und y sich aber als gänzlich unbrauchbar erweisen. Da er dies zu thun vergessen hat, so will ich es hier nachholen.

I.	II. Constit.- Formel	III. IV. V. Molecularrefraction $\left(\frac{n_a^2 - 1}{n_a^2 + 2}\right) \frac{P}{d}$			VI. VII. Abweichung nach	
		Beob- achtet	Berechnet nach Thom- sen	Brühl	Thom- sen	Brühl
Tetrahydroterpen	C ₁₀ H ₂₀	46.02	48.54	45.60	- 2.52	+ 0.42
Diamylen ²⁾	C ₁₀ H ₂₀ =	47.12	48.54	47.38	- 1.42	- 0.26
Pinen	C ₁₀ H ₁₆ =	43.77	46.86	43.22	- 3.09	+ 0.55
Citren	C ₁₀ H ₁₆ = ₂	45.06	46.86	45.00	- 1.80	+ 0.06
Hexahydronaphtalin	C ₁₀ H ₁₄ = ₂	43.12	46.02	42.92	- 2.90	+ 0.20
Phenylbutylen	C ₁₀ H ₁₂ = ₄	44.21	45.18	44.40	- 0.97	- 0.19
Hexahydrodimethylnaphtalin	C ₁₂ H ₁₈ = ₂	52.16	55.73	52.04	- 3.57	+ 0.12

Aus dieser Tabelle geht mit Evidenz hervor, dass die Constanten des Herrn Thomsen und die von ihm benutzte empirische Formel $R = nx + my$ in zahlreichen Fällen zu ganz falschen Ergebnissen

¹⁾ Für die Molecularrefraction $\left(\frac{n_a^2 - 1}{n_a^2 + 2}\right) \frac{P}{d}$ beträgt der zulässige Versuchsfehler etwa 0.27 für ein Moleculargewicht P von je 100.

²⁾ Messung von Nasini und Bernheimer, Accad. d. Lincei, Memorie serie 3a, vol. 18 (1884).

führen, was übrigens für jeden Sachverständigen von vornherein zweifellos sein musste.

Wie schon Eingangs erwähnt, bedeutet die Thomsen'sche Formel zur Berechnung der Molecularfraction nichts anderes, als dass diese physikalische Constante nur von der procentischen Zusammensetzung, von der chemischen Constitution der Körper aber nicht abhängig sei. Nun war bekanntlich das erste und von allen Interpretationen durchaus unabhängige Resultat meiner Experimentaluntersuchungen, dass die chemische Constitution unter gewissen Bedingungen einen wesentlichen Einfluss auf die Molecularbrechung der Körper ausübt. Dieser Umstand scheint Herrn Thomsen leider vollständig entgangen zu sein, sonst hätte er unmöglich auf die Idee kommen können die Molecularfraction durch eine empirische Interpolationsformel, welche die Einwirkung der Constitution grundsätzlich in Abrede stellt, auszudrücken. Ein solcher Einfluss wurde aber von mir durch die Thatsache bewiesen, dass isomere Körper in gewissen Fällen verschiedene Molecularbrechung besitzen und dass eine Verschiedenheit stets beobachtet wird, sobald die Valenz der Atome in den Isomeren in ungleicher Weise gesättigt ist, während bei gleicher Sättigung Identität der Molecularbrechung statt findet. Das schon publicirte reichhaltige Beweismaterial kann hier natürlich nicht abermals vorgeführt werden, für den gegenwärtigen Zweck wird indessen schon die Mittheilung einiger Beispiele, die in der folgenden Tabelle enthalten sind, vollständig hinreichen.

Beobachter		Constituirt Formel	Beobachtete Mol.-Refr.	Differenz
Brühl	Aethylenchlorid	C ₂ H ₄ Cl ₂	20.92	0.16
Brühl	Aethylidenchlorid		21.08	
Brühl	Propylaldehyd	C ₃ H ₆ O''	15.93	0.12
Brühl	Aceton		16.05	
Brühl	Butylalkohol	C ₄ H ₁₀ O'	22.01	0.05
Landolt	Isobutylalkohol		21.96	0.13
Brühl	Trimethylcarbinol		22.09	0.22
Landolt	Aethyläther		22.31	
Landolt	Isovaleriansäure	C ₅ H ₁₀ O'O''	26.72	0.11
Brühl	Essigsäures Propyl		26.83	0.04
Landolt	Buttersäures Methyl		26.79	

Beobachter		Constituirt Formel	Beobachtete Mol.-Refr.	Differenz
Brühl	Allylalkohol	C_3H_6O'	16.85	0.92
Brühl	Propylaldehyd	C_3H_6O''	15.93	
Brühl	Acrolein	$C_3H_4O'' =$	16.01	1.18
Brühl	Propargylalkohol	$C_3H_4O' =$	14.83	
Brühl	Allyläthyläther	$C_5H_{10}O' =$	26.39	1.08
Landolt	Valeral	$C_5H_{10}O''$	25.31	
Nasini	Diamylen	$C_{10}H_{20} =$	47.12	1.10
Kanonnikoff	Tetrahydroterpen	$C_{10}H_{20}$	46.02	
Kanonnikoff	Citren	$C_{10}H_{16} =_2$	45.06	1.29
Kanonnikoff	Pinen	$C_{10}H_{16} =$	43.77	
Brühl	Cymol	$C_{10}H_{14} =_3$	45.50	2.38
Nasini	Hexahydronaphtalin	$C_{10}H_{14} =_2$	43.12	

Die vorstehenden Körper besitzen alle eine mässige und bei den entsprechenden Isomeren nur wenig abweichende Dispersion. Unter solchen Umständen beobachtet man, wie aus der ersten Abtheilung der Tabelle ersichtlich, eine nahezu vollständige Uebereinstimmung der Molecularrefraction bei Isomeren gleicher Sättigung. Die in der zweiten Abtheilung angeführten ungleich gesättigten Isomeren zeigen dagegen in allen Fällen wesentliche und mögliche Beobachtungsfehler bei weitem überschreitende Unterschiede in der Molecularbrechung, was nur der abweichenden Constitution dieser Körper zugeschrieben werden kann.

Nach allem hier dargelegten kommt man daher zu dem Resultat, dass Herrn Thomsen's Vorstellung betreffs der Molecularrefraction, nach welcher diese Constante von der chemischen Structur der Verbindungen unabhängig sein und durch einen empirischen Ausdruck von der Form $R = nx + my$ darstellbar sein soll, irrig ist und theils auf missverständlicher Auffassung, theils auf ungenügender Kenntniss der thatsächlichen Verhältnisse beruht.

Freiburg im Breisgau, December 1886.