

lation verbundenen Zersetzung oder aber auf gelinde Oxydation der Isoparaffine zurückgeführt werden.

Bei der Zersetzung der Aetherschwefelsäure des Decylenalkohols hat sich ein Kohlenwasserstoff ergeben, welchem am ungezwungensten eine der vorgeführten Formeln zugesprochen werden kann. Da diese Verbindung ein Zersetzungsproduct der Lactoalkohole ist, so kann umgekehrt die Bildung der letzteren aus den ersten zur Voraussetzung gemacht werden und gestattet in der That eine einfache Veranschaulichung des Bildungsmechanismus der Lactoalkohole unter Einfluss von Sauerstoff mit oder ohne Hülfe von Wasser, je nachdem man eine oder die andere Formel zu Grunde legt. —

Die Lactoalkohole spielen in Erdölen, trotz der verhältnissmässig unbedeutenden Menge, eine hervorragende Rolle, besonders bei der Reinigung, worauf ich hier blos hindeuten möchte, denn eine Besprechung derselben in technischer Beziehung behalte ich mir an anderer Stelle vor.

Lemberg. Chem.-techn. Laboratorium der Kaiserl. Königl. techn. Hochschule, im Mai 1891.

292. J. W. Brühl: Ueber die Beziehungen zwischen der Refraction der Gase und Dämpfe und deren chemischer Zusammensetzung.

[Auszug aus einer Abhandlung des Verfassers in Zeitschr. für physikalische Chemie VII, 1 (1891)].

(Eingegangen am 26. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Für den flüssigen Aggregatzustand sind bekanntlich, namentlich bei organischen Verbindungen, einfache Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Molecularrefraction constatirt worden. Ueber derartige Beziehungen bei gas- und dampfförmigen Substanzen ist dagegen bisher kaum etwas bekannt gewesen, obwohl eine beträchtliche Anzahl von Messungen der Brechungsverhältnisse von Gasen und Dämpfen vorliegt. Denn man hat bei diesen Untersuchungen meist nur die physikalischen Fragen berücksichtigt und die chemischen Probleme kaum berührt. So zum Beispiel auch bei den neuesten, vortrefflichen Arbeiten von Lorenz¹⁾ und Prytz²⁾. Hier

¹⁾ L. Lorenz, Wied. Ann. 11, 70. 1880; Abhandl. Akad. Kopenhagen 5, 205. 1869; 8, 485. 1875.

²⁾ K. Prytz, Wied. Ann. 11, 104. 1880.

namentlich handelte es sich darum festzustellen, welche Relation zwischen Brechungsindex n und Dichte d der Körper als constant, von Aggregatzustand, Temperatur und Druck unabhängig zu betrachten sei. Es erwies sich bekanntlich, dass der von L. Lorenz ¹⁾ und von H. A. Lorentz ²⁾ ganz unabhängig und auf verschiedenen Wegen, aus der gewöhnlichen und aus der elektromagnetischen Lichttheorie, mathematisch abgeleitete Refraktionsausdruck $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$ thatsächlich sehr annähernd constant und von Aggregatzustand, Temperatur und Druck jedenfalls weit weniger abhängig sei als irgend ein anderer vorher benutzter Ausdruck des Brechungsvermögens.

Es war nun wichtig festzustellen, ob auch zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem Brechungsvermögen der Gase und Dämpfe ein Zusammenhang besteht, namentlich da von Dulong ³⁾ ein solcher in Bezug auf den alten Newton'schen Refraktionsausdruck $\frac{n^2 - 1}{d}$ und neuerdings von Mascart ⁴⁾ auch für den empirischen $\frac{n - 1}{d}$ Gladstone's verneint worden ist.

Diese Frage wird zweckmässig zunächst an organischen Verbindungen im Dampfzustande zu untersuchen sein, wofür die vorher erwähnten sorgfältigen Messungen von Lorenz und Prytz das geeignetste Material darbieten. Aus ihren Bestimmungen der Brechungsindices für Lithium- und Natriumlicht habe ich die Molecularrefractionen für die Sonnenlinie C (α des Wasserstoffs) abgeleitet, und zwar sowohl unter Zugrundelegung des empirischen Refraktionsausdruckes von Gladstone, als auch des theoretischen von Lorenz und Lorentz.

In der folgenden Tabelle findet man ausser den aus den Beobachtungen ermittelten Zahlenwerthen für die Ausdrücke $(n - 1) \frac{P}{d}$ und $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) \frac{P}{d}$, wo n und d die erwähnte Bedeutung haben und P das Moleculargewicht bezeichnet, auch noch zwei Spalten unter den Initialen M und N. Die hier befindlichen Zahlen stellen diejenigen Werthe der beiden Molecularrefractions-Ausdrücke dar, welche sich für die entsprechenden Substanzen aus den Atomrefractionen für den flüssigen Aggregatzustand, mit Berücksichtigung der mehrfachen Atombindungen, berechnen lassen. Alle die hier angeführten Körper sind auch im flüssigen Zustande untersucht worden, und zwar sowohl von Lorenz und Prytz,

¹⁾ L. Lorenz, loc. cit.

²⁾ H. A. Lorentz, Wied. Ann. 9, 641. 1880.

³⁾ Dulong, Ann. chim. phys. (2) 31, 154. 1826.

⁴⁾ Mascart, Compt. rend. 78, 616 u. 679. 1874; 86, 321 u. 1882. 1878.

als auch schon früher von Landolt, mir und Anderen. Die von den verschiedenen Beobachtern erhaltenen Zahlen sind nahezu identisch und die Uebereinstimmung zwischen den experimentellen Molecularbrechungen und den mittelst der Atomrefractionen abgeleiteten hat sich bei all diesen Substanzen, wenn flüssig, als eine befriedigende für beide Refractionsausdrücke ergeben. Die nachstehende Tabelle giebt darüber Aufschluss, ob und in wie weit eine derartige Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Molecularrefractionen auch für den gasförmigen Aggregatzustand stattfindet.

Tabelle 1.

I. No.	II.	III. Beob- achter	IV. $(n-1)\frac{P}{d}$	V. M	VI. Differ.	VII. $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$	VIII. M	IX. Differ.
1	Aethyläther . . .	Lorenz	33.92	35.80	- 1.88	22.61	21.90	+ 0.71
2	Aethylalkohol . . .	»	19.41	20.60	- 1.19	12.94	12.78	+ 0.16
3	Chloroform . . .	»	32.06	35.91	- 3.85	21.37	21.58	- 0.21
4	Aethyljodid . . .	»	36.49	41.19	- 4.70	24.33	24.15	+ 0.18
5	Aethylacetat . . .	»	35.27	36.60	- 1.33	23.51	22.16	+ 1.35
6	Methylalkohol . . .	Prytz	12.25	13.00	- 0.75	8.17	8.22	- 0.05
7	Methylacetat . . .	»	26.51	29.00	- 2.49	17.68	17.60	+ 0.08
8	Aethylformiat . . .	»	26.74	29.00	- 2.26	17.83	17.60	+ 0.23
9	Methylpropionat . . .	»	32.83	36.60	- 3.77	21.89	22.16	- 0.27
10	Aceton	»	24.04	26.20	- 2.16	16.03	16.02	+ 0.01
11	Aethylenchlorid . . .	»	29.97	34.94	- 4.97	19.98	21.16	- 1.18
12	Aethylidenchlorid . . .	»	31.47	34.94	- 3.47	20.98	21.16	- 0.18
13	Propyljodid	»	39.67	48.79	- 9.12	26.45	28.71	- 2.26
14	Methyljodid	»	28.11	33.59	- 5.48	18.74	19.59	- 0.85
15	Benzol	»	37.80	44.70	- 6.90	25.20	26.46	- 1.26

Vergleichen wir zunächst die in Columne IV. enthaltenen experimentellen Data der Molecularrefraction $(n-1)\frac{P}{d}$ der angeführten Dämpfe mit den berechneten Werthen in Spalte V., so ergibt sich auch nicht in einem einzigen Falle eine genügende Uebereinstimmung. Wie aus der Differenzcolumne VI. ersichtlich, sind die Abweichungen in fast allen Fällen von einer enormen Höhe, beim Propyljodid wird sogar die Zahl 9.1 erreicht, das Refractionsäquivalent von 7 Wasserstoffatomen. Von grundsätzlicher Bedeutung ist ferner, dass sämtliche Differenzen in gleichem Sinne gerichtet sind, nämlich negativ verlaufen.

Es zeigt sich sonach, dass die Beziehungen, welche zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Molecularrefraction, gemessen durch den Ausdruck $(n - 1) \frac{P}{d}$, für den flüssigen Aggregatzustand sich ergaben, für den dampfförmigen bei keinem hier genannten Körper gelten. Während dort ein einfacher Connex zwischen chemischer Beschaffenheit und physikalischem Verhalten nachgewiesen werden konnte, scheint hier der Zusammenhang verschwunden und die Regellosigkeit an seine Stelle getreten zu sein. Sollte es nun wohl wahrscheinlich sein, dass, wenn überhaupt eine gesetzmässige Correlation zwischen molecularem Brechungsvermögen und chemischer Beschaffenheit besteht, diese sich auf flüssige Körper beschränkt und beim Wechsel des Aggregatzustandes aufhört? Nichts berechtigt zu einer solchen Annahme, und es ist klar, dass wenn eine andere Refractionsconstante sich darbietet, welche von dem Aggregatzustande weniger abhängig ist, dieser unbedingt der Vorzug als Maass des Brechungsvermögens gebührt.

Vergleicht man nun die in Columne VII. zusammengestellten experimentellen Werthe $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) \frac{P}{d}$ mit denjenigen \mathfrak{M} in Spalte VIII, welche sich aus den Atomrefractionen für den flüssigen Zustand in Bezug auf diese Brechungsconstante ergeben, so findet man in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle eine vorzügliche Uebereinstimmung. Nur bei Aethylacetat, Actbylenchlorid, Propyljodid und Benzol (No. 5, 11, 13 und 15) ist dieselbe entschieden ungenügend. Aber selbst bei diesen Substanzen ist, wie ein Vergleich der Differenzcolumnen VI. und IX. ergibt, die Abweichung ausserordentlich viel geringer, als dies in Bezug auf die andere Refractionsconstante der Fall ist. Nur bei Aethylacetat sind die Differenzen ungefähr gleich gross. Es ist ferner bemerkenswerth, dass die Differenzen hier nicht in bestimmter Richtung liegen, sondern bald positiv, bald negativ sind. Es ist nun in der ausführlichen Abhandlung als sehr wahrscheinlich nachgewiesen, dass die Ursache der auch hier noch vorkommenden beträchtlicheren Abweichungen keineswegs in den auch diesem neueren, theoretischen Refractionsmaass etwa noch anhaftenden gröberen Mängeln zu suchen ist, sondern in Versuchsfehlern, die eben bei Dämpfen leicht einen bedeutenden Betrag erreichen können.

Ein besonderes Interesse bietet die Untersuchung des Brechungsvermögens der gasförmigen Elemente, deren Atomrefraction aus flüssigen organischen Substanzen abgeleitet worden ist und derjenigen Verbindungen, welche unter gewöhnlichen Umständen ebenfalls Gase sind. Denn die Bestimmung der Brechungsindices, Dichten und also auch der

Molecularrefractionen solcher Körper im verflüssigten Zustande ist mit sehr grossen Schwierigkeiten verknüpft. Unter den zahlreichen vorliegenden Messungen begnügen wir uns, hier diejenigen von Dulong anzuführen. Nur für Aethylen, welches dieser Forscher in unreinem Zustande unter Händen hatte, ist eine Bestimmung von Mascart benutzt.

Tabelle 2.

I.	II. Formel	III. $(n-1)\frac{P}{d}$	IV. M	V. Differenz	VI. $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$	VII. M	VIII. Differenz
Wasserstoff	H	1.54	1.3	+ 0.24	1.03	1.04	- 0.01
Chlor	Cl	8.66	9.87	- 1.21	5.77	6.02	- 0.25
Chlorwasserstoff .	HCl	10.07	11.17	- 1.10	6.71	7.06	- 0.35
Kohlensäure . . .	CO ₂ "	10.05	11.8	- 1.75	6.70	7.16	- 0.46
Kohlenoxyd . . .	CO"	7.61	8.4	- 0.79	5.07	4.82	+ 0.25
Aethylen	C ₂ H ₄ =	16.19	17.5	- 1.31	10.79	10.90	- 0.11
Methan	CH ₄	9.91	10.2	- 0.29	6.61	6.64	- 0.03
Chloräthyl	C ₂ H ₅ Cl	24.53	26.37	- 1.84	16.35	16.18	+ 0.17
Chlorkohlenoxyd .	CO"Cl ₂	25.98	28.14	- 2.16	17.32	16.86	+ 0.46

Schon ein allgemeiner Ueberblick der in Tabelle 2 zusammengestellten Zahlen genügt zur Constatirung der Thatsache, dass auch hier die in Bezug auf den älteren Refractionsausdruck $(n-1)\frac{P}{d}$ sich ergebenden Differenzen (Col. V) zwischen Beobachtung und Rechnung in allen Fällen viel grösser sind als die entsprechenden Differenzen (Col. VIII) hinsichtlich des Refractionsmaasses $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$. Selbst beim Wasserstoff, in welchem Falle der Unterschied am geringsten zu sein scheint, erreicht derselbe doch thatsächlich fast 16 pCt. des beobachteten Werthes von $(n-1)\frac{P}{d}$. Auch verlaufen, mit Ausnahme von Wasserstoff, wieder alle Differenzen negativ, wie bei den Versuchen von Lorenz und Prytz. In Bezug auf die theoretische Refractionsconstante findet man dagegen eine im Allgemeinen genügende Uebereinstimmung zwischen den beobachteten Atom- und Molecularbrechungen und denjenigen Werthen, welche dem flüssigen Aggregatzustande entsprechen. Die Differenzen zeigen hier auch, insofern sie nicht überhaupt verschwindend klein sind, wechselndes Vorzeichen.

Besonders interessant ist die Thatsache, dass die Atomrefractionen der freien Elemente, Wasserstoff und Chlor, in Gasform sehr an-

nähernd gleich sind denjenigen Werthen, welche aus organischen flüssigen Verbindungen abgeleitet werden. Hervorzuheben wäre ferner der Umstand, dass die doppelte Kohlenstoffbindung im gasförmigen Aethylen, der Muttersubstanz aller olefinischen Körper, sich optisch ebenso geltend macht wie bei den flüssigen Abkömmlingen. Auch die Carbonylbindung im Kohlenoxyd kommt zur evidenten Wirkung. Alle diese ursprünglich bei dem flüssigen Aggregatzustande entdeckten Beziehungen verschwinden für den Gaszustand, wenn als Maass des Brechungsvermögens die alte empirische Constante zu Grunde gelegt wird und diese Gesetzmässigkeiten treten auch für die Gase nur dann hervor, wenn der neuere theoretische Refractionsausdruck benutzt wird.

Die fundamentale Frage, ob die Molecularrefraction der Körper im allgemeinen eine additive oder eine constitutive Eigenschaft sei, ist durch das Vorstehende für den gasförmigen Zustand entschieden und gewisse, von Dulong aufgefundene Thatsachen finden ihre einfache Erklärung.

Bekanntlich hatten zuerst Biot und Arago's Untersuchungen¹⁾ an gasförmigen Stoffen ergeben, dass das Brechungsvermögen einer zusammengesetzten Substanz gleich ist der Summe der Brechungsvermögen der Bestandtheile, mit Berücksichtigung der Gewichtsverhältnisse derselben. Dulong hat dann aber nachgewiesen, dass dieser Satz nur für Gasgemische, nicht aber für gasförmige Verbindungen gültig sei. Ungeachtet dessen glaubte man später, und zwar auf Grund der Arbeiten Landolt's über das Brechungsvermögen der Fettkörper, dass die Molecularrefraction, wenigstens bei flüssigen Verbindungen, eine additive Eigenschaft sei, wie es Biot und Arago für Gase angenommen hatten. Durch neuere Untersuchungen wurde jedoch festgestellt, dass das Verhalten der Fettkörper nur einen speziellen Fall in Bezug auf den Zusammenhang zwischen Refraction und chemischer Beschaffenheit darstelle. Es zeigte sich nämlich, dass das Summationsgesetz auch für flüssige Verbindungen nicht allgemein anwendbar sei, sondern nur für typisch gleichartige Körper, d. h. für solche, die durch einfache Substitution auf einander zurückführbar sind, wie es bei den Verbindungen der Fettreihe der Fall ist. Bei typisch abweichenden, namentlich mehrfache Atombindungen enthaltenden Körpern, treten die constitutiven Einflüsse im optischen Verhalten auf das Deutlichste hervor.

Die gasförmigen Substanzen schliessen sich nun, wie wir sahen, den flüssigen an, insofern man die neuere, theoretische Refractionsconstante benutzt. Demnach ist, ganz allgemein genommen, auch

¹⁾ Biot und Arago, *Mém. d. l'Institut. d. France* 7, 301, 1806.

die Molecularrefraction der Körper im Gaszustande eine entschieden constitutive Eigenschaft und zwar von derselben Art wie bei den Flüssigkeiten und nur bei gleichartiger Constitution kann sie additiv sein. Dies macht uns das von Dulong nachgewiesene Verhalten der gasförmigen Verbindungen, von dem oben die Rede war, verständlich.

Dulong zeigte zum Beispiel, dass das Chloräthyl ein viel geringeres Brechungsvermögen besitzt als seine Bestandtheile: Aethylen plus Chlorwasserstoff. Dies erklärt sich jetzt einfach dadurch, dass die verglichenen Körper von verschiedenartiger Constitution sind. Im Aethylen sind doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthalten, denen ein grösseres Brechungsvermögen zukommt, während im Chloräthyl derartige Bindungen fehlen. Ebenso ist das Brechungsvermögen des Stickoxyduls bedeutend grösser als dasjenige der Bestandtheile: $N_2 + O$. Dies rührt wahrscheinlich daher, dass im Stickoxydul die beiden Stickstoffatome unter einander ähnlich wie die Kohlenstoffatome im Aethylen, aber ganz anders wie die Atome im elementaren Stickstoff verkettet sind.

Das Chlorwasserstoffgas besitzt dagegen ein Refractionsvermögen, welches demjenigen aus der Summe der Bestandtheile so nahe kommt, als es die Versuchsfehler zulassen. Und dies wird dadurch erklärlich, dass der Typus oder die Constitution der Chlorwasserstoff- wie der Chlor- und der Wasserstoff-Molekel analog ist, sodass in diesen Gasen die Atomrefraction der betreffenden Elemente ganz oder nahezu ungeändert bleibt.

Neuerdings wird es immer mehr wahrscheinlich, dass ausser den bisher erkannten constitutiven Einflüssen noch andere optisch wirksam sind. Die Atomrefraction eines Elementes ist nach den bisher schon vorliegenden Erfahrungen wahrscheinlich nicht allein davon abhängig, wie viele Affinitätseinheiten des betreffenden Atoms zu directer Verkettung anderweitiger Atome verwendet sind, sondern auch die Qualität dieser letzteren kommt mehr oder weniger zur Geltung. Die Atomrefraction des Sauerstoffs im elementaren Gase wird zum Beispiel wohl merklich verschieden sein von derjenigen in Verbindung mit anderen Elementen, etwa im Kohlenoxyd oder im Kohlenbioxyd. Selbst für die einwerthigen Elemente wird es wohl nicht immer gleichgültig sein, mit welcher Art von Atomen sie vereinigt sind. Im Wasserstoffgase und im Chlorwasserstoff ist, wie wir sahen, die Atomrefraction des Wasserstoffs constant, im Ammoniak ist sie aber möglicher Weise verschieden. Hierdurch könnte es verursacht sein, dass die Refraction des Ammoniaks sich nicht mit genügender Annäherung als Summe der Refraction der Bestandtheile darstellen lässt, wie ebenfalls schon von Dulong gefunden wurde. Auch die wechselnde Atomrefraction des Stickstoffs kann möglicher Weise an diesem Umstande betheiligt sein.

Das Gesammtresultat der vorliegenden Untersuchungen lässt sich also dahin zusammenfassen, dass bei Anwendung der alten empirischen Refraktionsconstante $(n - 1) \frac{P}{d}$ in optischer Beziehung eine Schranke zwischen den verschiedenen Aggregatzuständen errichtet wird, für deren thatsächliche Existenz nicht der geringste Anhalt vorliegt. Während in diesem Falle die Beziehungen, welche sich zwischen der Refraction der Körper im flüssigen Zustande und ihrer chemischen Zusammensetzung ergeben haben, für die Gasform nicht mehr zu bestehen scheinen, stellt der neuere, theoretische Ausdruck $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) \frac{P}{d}$ eine Continuität der Aggregatzustände her. Bei der sehr überwiegenden Mehrzahl der zuverlässigsten Beobachtungen ergiebt sich nämlich alsdann eine befriedigende Uebereinstimmung der für die Gase und Dämpfe festgestellten Atom- und Molecularfractionen mit denjenigen Werthen, welche den entsprechenden Körpern im flüssigen Zustande zukommen. Es ist wahrscheinlich, dass die vorkommenden Ausnahmefälle¹⁾ durch eine ungenügende Genauigkeit der einschlägigen Messungen verursacht werden. Soviel ist jedenfalls sicher, dass die alte empirische Refraktionsconstante für vergleichende chemisch-optische Untersuchungen unbrauchbar und als endgültig beseitigt zu betrachten, der neuere theoretische Ausdruck dagegen einer viel allgemeineren Anwendbarkeit fähig ist.

Es ist ferner als sicher festgestellt zu bezeichnen, dass im gasförmigen, wie in den anderen Aggregatzuständen die Molecularrefraction keine allgemein additive, sondern eine vorzugsweise constitutive Eigenschaft der Körper darstellt. Das einfache Summationsgesetz ist nur unter bestimmten Bedingungen, nämlich bei gleichartig zusammengesetzten Verbindungen, anwendbar und auch dann wohl nur approximativ.

Heidelberg, im Mai 1891.

¹⁾ Solche finden sich namentlich unter den von Mascart herrührenden, in meiner ausführlichen Abhandlung discutirten Beobachtungen.