

4. J. Traube: Ueber die Atomrefractionen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und den Halogenen.

[XVI. Abhandlung¹⁾.]

(Eingegangen am 21. December.)

In meiner letzten Mittheilung²⁾ gab ich die folgende Zusammenstellung von Atomrefractionen für die Linie C oder H_α des Wasserstoffspectrums:

	$(\mu - 1)$ -Formel		$\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$ -Formel		
	Traube	Landolt	Traube	Landolt	Brühl.
C	4.75	5.0	2.86	2.48	2.365
H	1.49	1.3	0.90	1.04	1.103
O'	2.64	2.8	1.59	1.58	1.506
O''	—	3.4	—	2.34	2.328
O ²	—	—	—	—	1.655
⌈	2.36	1.2	1.40	1.78	1.836

O' ist Hydroxylsauerstoff, O'' Carbonylsauerstoff, O² Aethersauerstoff. ⌈ bezeichnet eine Doppelbindung zwischen 2 Kohlenstoffatomen. Die Werthe von Landolt und Brühl sind aus der Brechung, die Werthe von mir aus der Dichte abgeleitet worden.

Die Frage, ob für die Formel von Lorenz-Lorentz die Werthe von Landolt-Brühl, oder diejenigen von mir die genaueren sind, liess ich unbestimmt.

Ich verwies auf den wahrscheinlichen Einfluss der Association auf die aus homogenen Stoffen abgeleiteten Constanten Landolt-Brühl's, und bezeichnete die Ausführung von Refractionsbestimmungen an verdünnten wässrigen Lösungen als dringend nothwendig. Obgleich meine Constanten den Vorzug haben, aus verdünnten wässrigen Lösungen abgeleitet zu sein, so erschien mir doch das bisher verarbeitete Material nicht hinreichend, um die relative Grösse der Atomrefractionen von Kohlenstoff und Wasserstoff, frei von dem Einflusse der Doppelbindung, mit genügender Genauigkeit zu bestimmen.

Wenngleich in der That eine zuverlässige Beantwortung dieser so wichtigen Frage vertagt werden muss, bis weitere³⁾ Untersuchungen

¹⁾ Diese Berichte 25, 2524; 27, 3173 und 3179; 28, 410, 2722, 2728, 2924, 3292; 29, 1394 und 2729; Zeitschr. anorgan. Chem. 3, 1, 1892; 8, 12, 77. 323, 338; Ann. d. Chem. 290, 43.

²⁾ Diese Berichte 29, 2729.

³⁾ Eine Anzahl vereinzelter Bestimmungen an wässrigen Lösungen liegen vor: beisp. Le Blanc, Zeitschr. physik. Chem. 4, 553; Bach, ibid. 9, 258 und Le Blanc und Roland, ibid. 19, 264. Aus dieser letzteren Arbeit folgt, dass sowohl bei Nichtleitern wie Salzen meist, wenn nicht immer, mit der Auflösung eine Vergrösserung der Molekularrefraction und folglich auch der Atom-

an wässrigen Lösungen vorliegen, so lässt sich doch heute schon einiges zur Klärung dieser Frage mittheilen.

Schon aus meiner letzten Arbeit ergibt sich ein Einfluss der Association der Molekeln sowohl auf die Constanten $\frac{\sum n C}{d} (\mu - 1)$ und

$\frac{\sum n C}{d} \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$ wie auch auf die Werthe der Molekularrefraction. Viel

deutlicher macht sich aber der Einfluss der Association geltend, wenn man die Tabellen näher betrachtet, welche Brühl für die Neuberechnung der Atomrefractionen, Zeitschr. physik. Chem. 7, 159, 1891 zusammengestellt hat.

Hier zeigen sich ganz ähnliche Verhältnisse wie beim Molekularvolumen. Vor Allem geben die Anfangsglieder der Reihen meist zu kleine Refractive werthe für die CH_2 -Gruppe. Auch die Dispersion steht in offenbarem Zusammenhange mit der Association.

Wenn Conrady ¹⁾ eine grössere Atomrefraction des allein stehenden Kohlenstoffs, als des mit Atomen gleicher Art verketteten Kohlenstoffs feststellt, so ist die Ursache dieses scheinbaren Unterschiedes keine andere, als die mehr oder weniger grössere Association der Anfangsglieder der homologen Reihen.

Es ist daher ebenso wenig zulässig, für die Berechnung des CH_2 -Werthes diese Anfangsglieder mitzubersichtigen, wie sich dieses bei meinen sowohl aus verdünnten Lösungen wie homogenen Flüssigkeiten abgeleiteten Berechnungen der Atom- und Molekularvolumina als zulässig erwiesen hat. Dass den Autoren, welchen wir so Vieles auf dem Refractive gebiete verdanken, bei der sonst so sorgfältigen Eliminirung der Fehlerquellen dieses eine Moment entging, ist ihnen um so weniger zum Vorwurf zu machen, als erst in letzterer Zeit der Einfluss der Association zahlenmässig festgestellt wurde.

Brühl berechnet aus 65 gesättigten Fettkörpern den Refractive werth für $\text{CH}_2 = 4,570$, aus 4 Olefinen = 4.652, aus 16 Benzolderivaten = 4.722. Nur der erstere Werth wird seinen weiteren Berechnungen zu Grunde gelegt. Wenn wir aber die Anfangsglieder der Reihen ausschliessen, vor allem auch die Benzolderivate und die zahlreichen neueren Werthe berücksichtigen, welche wir Brühl's ebenso mühevollen wie werthvollen Arbeiten über den Stickstoff²⁾

refractionen verbunden ist; ferner S. 281, dass sich, wie ich dies bereits vorher gesagt habe, auch für die Brechung die Verhältnisse in Lösungen gesetzmässiger gestalten, als für den festen und flüssig-homogenen Zustand, vergl. weiter unten im Texte.

¹⁾ Conrady, Zeitschr. physik. Chem. 3, 211.

²⁾ Brühl, Zeitschr. Physik. Chem. 16, 193, 226, 497 und 513 (1895).

verdanken, so gelangt man zu einem Wert für CH_2 , welcher, soweit man den aus homogenen Stoffen abgeleiteten Werthen überhaupt trauen darf, mindestens = 4.64 zu setzen wäre.

Vielleicht ist es lehrreich, die folgenden für Natriumlicht gültigen Werthe aus den Arbeiten Conrady's¹⁾ sowie Le Blanc und Roland's²⁾ neben einander zu stellen. Die Werthe beziehen sich auf die homogenen Säuren sowie ihre wässrigen Lösungen.

	pCt.	$\frac{m}{d} \frac{\mu_2 - 1}{\mu_2 + 2}$	CH_2	pCt.	$\frac{m}{d} \frac{\mu_2 - 1}{\mu_2 + 2}$	CH_2
Ameisensäure	100	8.54		18.69	8.50	
			4.42	29.06	8.53	} 4.53
Essigsäure	100	12.96		18.70	13.03	
			4.50	40.38	13.03	} 4.60
Propionsäure	100	17.46		12.92	17.68	
			4.62	14.69	17.59	} 4.61
Buttersäure	100	22.08		13.37	22.27	
				17.09	22.18	

Man erkennt hieraus, wie sich die Anfangsglieder der Reihen in sehr verdünnten wässrigen Lösungen verhalten werden. Die Differenzen werden alsdann ein vermuthlich ebenso gesetzmässiges Verhalten zeigen, wie beim Molekularvolumen. Dass die Differenz für gelöste Ameisensäure und Essigsäure noch etwas zu klein gefunden wurde, liegt nur an der Ionisation der Ameisensäure, welche auf die Molekularrefraction vergrössernd einwirkt.

Brühl³⁾ berechnet nun mit Hülfe des Werthes CH_2 zunächst den Werth für Carbonylsauerstoff = 2.328. Von der Molekularrefraction von 8 Aldehyden und Ketonen wird der Refractionswerth $n\text{CH}_2$ subtrahirt. Dasselbe Material — mit Ausnahme der sehr stark associirten Stoffe Acetaldehyd und Aceton — führt aber, wenn $\text{CH}_2 = 4.64$ gesetzt wird, zu dem Werthe $O'' = 1.96$. Dieser Werth nähert sich also sehr beträchtlich den beiden übrigen Werthen des Sauerstoffs.

Ebenso wird der Werth für Aethersauerstoff⁴⁾ 1.57 anstatt 1.655, Auch hier wurden Verbindungen, wie ameisensaures Aethyl und essigsaures Methyl nicht berücksichtigt. Die Werthe für Hydroxyl- und Aether-Sauerstoff werden daher fast identisch. Für Wasserstoff wird aus sämmtlichen Werthen Brühl's⁵⁾ (mit Ausnahme von Wasser und Methylalkohol) anstatt des früheren Werthes 1.103 der Werth 0.98 abgeleitet, folglich wird der Werth für Kohlenstoff 2.68 anstatt 2.365.

¹⁾ Conrady, Zeitsch. Physik. Chem. 3, 211 (1889).

²⁾ Le Blanc und Roland, Zeitschr. Physik. Chem. 19, 264 (1896).

³⁾ Brühl, Zeitschr. Physik. Chem. 7, 167 (1891).

⁴⁾ Brühl, Zeitschr. Physik. Chem. 7, 172 (1891).

⁵⁾ Brühl, ibid. S. 174.

Die Doppelbindung¹⁾ wird anstatt 1.836 im Mittel = 1.49, und die dreifache Bindung = 1.82 anstatt 2.22, Chlor wird = 6.00 anstatt 6.014, Brom = 8.79 anstatt 8.863 und Jod²⁾ = 13.74 anstatt 13.808.

Man erkennt hieraus, dass ein kleiner, auf den Einfluss der Association zurückführbarer Fehler in dem Werthe für CH₂ Brühl's Werthe den meinigen ganz erheblich näher führt. Auch die Atomrefractionen für die $\mu - 1$ und $\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$ Formel werden alsdann zwar noch nicht proportional, wie dies der Fall sein sollte, aber die Proportionalität rückt doch in das Bereich der Möglichkeit.

Vorläufig muss ich meine aus dem Volumen berechneten Werthe als die zuverlässigeren ansehen. Wenngleich einige Gründe dafür sprechen, dass mein Werth für Sauerstoff um 0.1 bis 0.2 zu klein sein könnte, so sind doch bis zu weiteren Untersuchungen an verdünnten wässrigen Lösungen derartige Correctionen besser zu unterlassen.

Ich habe mit Hülfe meiner aus dem Volumen abgeleiteten Werthe für C, H, O sowie den von Brühl³⁾ festgestellten Molekularrefractionen Cl-, Br-, J-haltiger Verbindungen die Werthe für die Halogene, sowie die Werthe für die Acetylenbindung berechnet, und gebe in folgender Tabelle eine Zusammenstellung der für die $\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$ - Formel für rothes Wasserstoff- sowie Natrium-Licht gültigen Atomrefractionen.

Für die $\mu - 1$ -Formel sind die betr. Werthe nur mit den Quotienten $\frac{3.460}{2.086}$ bzw. $\frac{3.44}{2.073} = 1.659$ zu multipliciren.

	Linie C.		Linie D.	
	Traube	Brühl-Traube	Traube	Brühl-Traube
C . . .	2.86	2.68	2.88	2.70
H . . .	0.90	0.98	0.905	0.99
O' . . .	1.59	1.51	1.60	1.52
O'' . . .	»	1.96	»	1.97
O ₂ . . .	»	1.57	»	1.58
Cl . . .	6.07	6.00	6.11	6.04
Br . . .	8.80	8.79	8.85	8.84
J . . .	13.76	13.74	13.84	13.82
F . . .	1.40	1.49	1.41	1.50
F̄ . . .	1.59	1.82	1.60	1.83

Ueber die Werthe des Stickstoffs siehe die folgende Mittheilung.

¹⁾ Brühl, Zeitschr. Physik. Chem. 7, S. 180.

²⁾ Brühl, ibid. S. 187.

³⁾ Brühl, ibid. S. 177.