

5. J. Traube: Ueber die Atomrefractionen des Stickstoffs.

[XVII. Mittheilung.]

(Eingegangen am 21. December.)

Der Stickstoff nimmt insofern in Bezug auf die Lichtbrechung eine Sonderstellung gegenüber anderen Elementen ein, als seine Refractionswerthe nach den bisherigen Annahmen ausserordentlich von constitutionellen Verschiedenheiten der Körper beeinflusst werden. Wir verdanken hier ein ebenso grosses wie zuverlässiges Material¹⁾ vor allem den Bemühungen des Hrn. Brühl. Dieses Material habe ich für die Berechnung der Atomrefractionen des Stickstoffs mit Hülfe meiner aus dem Volumen abgeleiteten Atomrefractionen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff etc. verwerthet.

In folgender Tabelle gebe ich zunächst für eine Anzahl typischer Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs, die für die Wasserstofflinie C beobachteten Molekularrefractionen, sowie die in bekannter Weise daraus abgeleiteten Atomrefractionen r_a des Stickstoffs a) berechnet mit meinen aus dem Volumen abgeleiteten Werthen, b) berechnet mit Hülfe der von Brühl aufgestellten (uncorrigirten) Constanten.

	$\frac{m}{d} \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$	r_a Traube	r_a Brühl
Propylamin, C_3H_9N	19.31	2.63	2.29
Isoamylamin, $C_5H_{13}N$	28.53	2.53	2.37
Allylamin, C_3H_7N	18.81	2.53	2.16
Aethylendiamin, $C_2H_8N_2$	18.12	2.60	2.28
Hydroxylamin, H_3ON	7.19	2.50	2.35
β -Aethylhydroxylamin, CH_5ON	11.74	2.79	2.33
Anilin, C_6H_7N	30.27	2.61	2.85
<i>m</i> -Chloranilin, C_6H_6ClN	35.32	2.49	2.99
<i>p</i> -Xylidin, $C_8H_{11}N$	39.57	2.59	3.01
Diäthylamin, $C_4H_{11}N$	24.07	2.73	2.48
Diisoamylamin, $C_{10}H_{23}N$	51.85	2.55	2.83
Hydromethylketol, $C_8H_{11}N$	42.34	2.50	3.41
Triäthylamin, $C_6H_{15}N$	33.50	2.84	2.76
Triisobutylamin, $C_{12}H_{27}N$	61.07	2.45	2.91
ν -Aethylpiperidin, $C_7H_{15}N$	36.19	2.67	3.09
Acetonitril, C_2H_3N	11.05	2.63	3.01
Capronitril, $C_6H_{11}N$	29.56	2.50	3.24
Milchsäurenitril, C_3H_5ON	17.50	2.83	3.38
<i>o</i> -Tolunitril, C_8H_7N	36.06	2.68	3.91
Cyanessigsäurenitril, $C_5H_7O_2N$	26.67	2.89	3.14
Aethylencyanid, $C_4H_4N_2$	20.31	2.64	3.22
Diisoamylcyanamid, $C_{11}H_{22}N_2$	56.34	2.54	3.14
Osootriazol, $C_2H_3N_3$	16.58	2.72	2.85
α -Methylpyridin, C_6H_7N	28.98	2.72	3.40
Phenylhydrazin, $C_6H_8N_2$	33.71	2.57	2.60
<i>p</i> -Methyl- μ -Phenoxazolin, $C_{10}H_{11}ON$	47.24	2.93	4.29
1-Phenyl-2-4-Dimethylpyrazol, $C_{11}H_{12}N_2$	53.23	2.68	3.31

¹⁾ Brühl, Zeitschr. Physik. Chem. 16, 193, 226, 497 u. 513, 1895.

Abgesehen von den wenigen weiter unten besprochenen Ausnahmen, liegen sämtliche Werthe, auch der weiteren von Brühl untersuchten hierher gehörigen Stoffe, innerhalb der hier gegebenen Grenzen. Während Brühl ein Ansteigen der Werthe feststellt von primären zu secundären zu tertiären Aminen, von Aminen zu Nitrilen sowie von aliphatischen zu aromatischen Körpern, verschwinden bei meinen Constanten diese Unterschiede fast vollständig. Die Atomrefraction des 3-werthigen Stickstoffs in den Aminen, Nitrilen und ähnlichen Verbindungen wird nahezu constant, im Mittel aus 50 Verbindungen berechnet = 2.63 für die Wasserstofflinie C, und 2.65 für die D-Linie des Natriums. Diese Constanz ist geradezu auffallend, wenn man bedenkt, dass die Summe aller Fehler der übrigen Constanten in dem für den Stickstoff berechneten Refractionswerthe enthalten ist.

Scheinbare Ausnahmen sind zunächst das Chinolin und einige Derivate desselben, (Isochinolin, α -Methylchinolin etc.) sowie die tertiär substituirtten aromatischen Amine (Dimethylanilin, Diamylanilin, Methyl-diphenylamin etc.). Die Atomrefractionen des Stickstoffs liegen hier — scheinbar — zwischen den Grenzen 2.81 und 4.20. Wir dürfen aber nicht vergessen, dass es sich hier um ausserordentlich stark dispergirende Stoffe¹⁾ handelt; der Werth der Doppelbindung ist bei solchen Stoffen ebenso wie bei Naphtalin- und Zimmtsäure-Derivaten mindestens = 1.60 zu setzen. Setzt man diesen Werth ein, so werden die Atomrefractionen des Stickstoffs²⁾ normal.

Zu kleine Werthe werden gefunden bei den Homologen des Piperidins, so ist r_α für Piperidin = 2.32 für α -Isobutylpiperidin = 1.92, ferner für Pyrrol r_α = 2.03 und Pyridin r_α = 2.30. Gerade diese Verbindungen sind aber sehr stark associirt. Auch würde selbst hier die beobachtete und mit r_α = 2.63 berechnete Molekularrefraction nur einen Maximalunterschied von 0.71 ergeben. Räthselhaft bleiben einstweilen die niedrigen Atomrefractionen des Stickstoffs bei Benzolderivaten, welche den Stickstoff in der Seitenkette enthalten. So ist für Benzylamin r_α = 1.80 für Benzylcyanid r_α = 1.56.

In Folgendem sind die Atomrefractionen des Stickstoffs zusammengestellt, wie dieselben sich — für Natriumlicht — aus einigen Gasen berechnen. Die Werthe sind der Zusammenstellung Brühl's, Zeitschr. Physik. Chem. 7, 25 [1891], entnommen.

¹⁾ vgl. Brühl, l. c.

²⁾ Wesentlich zu grosse Werthe geben ferner das Isoamylchloramin r_α = 3.77, das β -aminocrotonsaure Aethyl r_α = 5.16 und das Dipropylcarbinid r_α = 3.60. Vielleicht ist bei den letzten beiden Verbindungen die Constitution noch nicht hinreichend aufgeklärt. Siehe weiter unten.

r_D	r_D
Stickstoff . 2.20 u. 2.22	Cyan 2.96 u. 3.24 u. 3.26
Ammoniak 2.84 u. 2.94	Cyanwasserstoff 2.74
Stickoxydul 3.04	Cyanmethyl . . 3.10
Stickoxyd . 2.81	

Diese Werthe führen zu dem Mittelwerth $r_D = 2.85$, ein Werth, welcher von dem obigen Mittelwerthe 2.65 nicht sehr verschieden ist.

Einen zweiten wesentlich höheren Werth für die Atomrefraction des Stickstoffs erhalten wir:

1. aus Nitro- und Nitrosoverbindungen
2. aus Azoverbindungen
3. aus Oximen
4. aus Isocyanaten
5. aus Ammoniumverbindungen.

Die folgende Tabelle, welche eine Anzahl typischer Verbindungen aus Brühl's Werthen enthält, möge hier den Beweis liefern

	$\frac{m}{d} \cdot \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$	r_a Traube	r_a Brühl
Nitrosodimethylin, $C_2H_6ON_2$	19.16	3.82	2.85
Nitrosodiisobutylin, $C_8H_{18}ON_2$	46.80	3.50	3.07
Nitrosomethylanilin, $C_7H_8ON_2$	39.70	4.06	3.85
Nitrosopiperidin ¹⁾ , $C_5H_{10}ON_2$	30.97	3.47	3.16
Nitromethan, CH_3O_2N	12.41	3.67	2.07
Nitroisopentan ²⁾ , $C_5H_{11}O_2N$	30.57	3.19	1.96
<i>o</i> -Nitrotoluol, $C_7H_7O_2N$	37.03	3.33	2.59
Aethylnitrat, $C_2H_5O_3N$	19.19	4.20	2.63
Isoamylnitrat, $C_5H_{11}O_3N$	33.07	4.10	2.80
Propylnitrit, $C_3H_7O_2N$	22.10	4.04	3.30
Isoamylnitrit, $C_5H_{11}O_2N$	31.44	4.06	3.50
Diazobenzolimid, $C_6H_5N_3$	35.58	3.54	3.48
Diazoessigsäures Aethyl, $C_4H_6O_2N_2$	28.47	4.22	4.20
Azoxybenzol, $C_{12}H_{10}ON_2$	62.39	4.53	4.82
Phenylisocyanat, C_7H_5ON	33.62	3.31	4.39
Acetaldoxim, C_2H_5ON	15.60	3.79	3.82
Isovaleraldoxim, $C_5H_{11}ON$	29.65	3.86	4.00
Methyläthylketoxim, C_4H_9ON	24.83	3.70	3.91
Dipropylketoxim, $C_7H_{15}ON$	38.54	3.43	3.91
Methylhexylketoxim, $C_8H_{17}ON$	43.31	3.54	4.10
Oenantoximmethyläther, $C_8H_{17}ON$	43.34	3.57	4.13
α -Benzaldoxim, C_7H_7ON	36.19	4.08	4.87
Mesityloxim, $C_6H_{11}ON$	34.49	4.44	4.80
Campheroximäthyläther ³⁾ , $C_{12}H_{21}ON$	58.03	3.22	4.95

¹⁾ Der Werth für das mit Kohlenstoff verkettete Stickstoffatom wurde in den ersten 4 Verbindungen = 2.63 gesetzt.

²⁾ Die Nitrokohlenwasserstoffe sind sehr stark associirt.

³⁾ Die Campherderivate geben mit meinen Constanten etwas zu kleine Werthe.

Man erkennt, dass die mit meinen Werthen berechneten Refractionen auch hier wesentlich constanter sind, als diejenigen Brühl's.

Aus 40 Verbindungen berechne ich den Mittelwerth $r_a = 3.75$ für rothes Wasserstofflicht, und somit $r_D = 3.77$ für Natriumlicht.

Aus Arbeiten von Bach¹⁾ sowie Le Blanc und Roland²⁾ habe ich die Werthe r_D für den Stickstoff³⁾ berechnet aus den Refractionen wässriger Lösungen der folgenden Salze:

$N_2H_5Cl = 3.22$, $NH_4Cl = 3.54$, $NH_4OCl = 3.89$, $CH_3NH_3Cl = 3.14$,
 $C_2H_5NH_3Cl = 3.25$, $(CH_3)_2NH_2Cl = 3.10$, $(C_2H_5)_2NH_2Cl = 3.07$,
 $C_4H_9NH_2Cl = 3.27$, $C_5H_{11}NH_2Cl = 3.02$.

Der Mittelwerth ist $r_D = 3.28$.

Wenn diese Werthe auch mit obigen nicht unmittelbar vergleichbar sind, so ergibt sich doch aus einem Vergleich mit der wesentlich geringeren Constanten des wässrigen Ammoniaks⁴⁾ ($r_D = 2.70$), Hydroxylamins⁴⁾ ($r_D = 2.90$) und Hydrazins⁴⁾ ($r_D = 2.71$), dass dem 5-werthigen Ammoniumstickstoff eine erheblich grössere Atomrefraction zukommt, als dem 3-werthigen Ammoniakstickstoff.

Die Frage liegt nahe, ob nicht allgemein in obigen Verbindungsklassen der Stickstoff als 5-werthig anzunehmen ist, d. h. also auch für die Nitroverbindungen, Azokörper, sowie die Oxime. Ich möchte diese Frage weder bejahen noch verneinen.

Dagegen halte ich es für nicht wahrscheinlich, dass in den Oximen, weder in den stabilen noch labilen Formen, der Sauerstoff als Hydroxylsauerstoff enthalten ist. Die Oxime stehen in Bezug auf die hohe Refraction des Stickstoffs neben den Nitro- und Nitroso-Verbindungen, nicht aber neben Hydroxylamin und seinen Homologen.

Für die gleiche Annahme sprechen ferner die molekularen Lösungsvolumina der von mir in wässriger Lösung untersuchten 3 Oxime: Acetaldoxim, Furfuraldoxim und das Oxim der Brenztraubensäure. Wird der Stickstoff 3-werthig angenommen, so stimmt Beobachtung und Berechnung hier nur überein, wenn für Sauerstoff der Werth im

¹⁾ Bach, Zeitschr. Phys. Chem. 9, 258.

²⁾ Le Blanc und Roland, Zeitschr. Phys. Chem. 19, 272.

³⁾ Für Chlor wurde der Werth 6.11 gesetzt. Dass das Chlorion, wie Le Blanc und Roland annehmen (vgl. S. 273), einen grösseren Werth hat als das nicht ionisirte Chloratom, scheint mir höchst zweifelhaft. Die loc. cit. gegebenen Beweise sind wenig stichhaltig. Man vergleiche damit die gleichen Molekularrefractionen der substituirten Ammoniumchloride in Alkohol und Wasser (Arbeit von Bach), sowie von Jodkalium in Wasser, Alkohol und Aceton (Arbeit von Le Blanc und Roland S. 284).

⁴⁾ Vergl. Bach, loc. cit.

Mittel = 5.5 (anstatt Hydroxylsauerstoff = 2.3) eingeführt wird, also etwa die Atomverkettung $R_1R_2C \text{---} \overset{O}{\underset{|}{N}}H$ angenommen würde¹⁾.

Brühl nimmt an, dass die doppelte Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff die hohen Refractive werthe der Oxime bedinge. Hierfür kann geltend gemacht werden, dass auch das aminocrotonsaure Aethyl und das Dipropylcarbimid zu sehr hohen Refractive werthen des Stickstoffs führen.

Diese Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff müsste dann auch die Volumwerthe in wässriger Lösung erhöhen.

Es wäre aber bei dieser Annahme nicht recht einzusehen, weshalb nicht die 3-fache Cyan-Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff einen noch grösseren Einfluss auf die Refractive werthe ausübt. Nach meinen Berechnungen ist aber dieser Einfluss überhaupt nicht vorhanden.

Ich möchte daher vorläufig glauben, dass die Hantzsch- und Werner'sche Theorie der Oxime doch wohl einer erneuten Prüfung bedarf.

Zum Schluss möchte ich in Bezug auf die hier gegebenen Atomrefractionen nochmals bemerken, dass nach meiner Ueberzeugung Aenderungen der Werthe eintreten werden, sobald man exactere Messungen an wässrigen Lösungen vornimmt.

Vorläufig scheinen mir aber die neueren Werthe den älteren überlegen zu sein, insofern die Beziehungen besonders auf dem Stickstoffgebiete sich einfacher gestalten, auch nur mit einem einzigen Werthe für den Sauerstoff gerechnet wird²⁾.

Berlin. Organ. Labor. Techn. Hochschule.

¹⁾ vergl. Béhal, Sur la stéréochimie de l'azote, Actualités chimiques Paris 1896.

²⁾ Anmerkung betr. das Argon. Da es anscheinend noch immer Fachgenossen giebt, welche sich von dem Gedanken nicht trennen können, dass die Argonmolekel aus 3 Stickstoffatomen besteht, so sei auch hier auf den niedrigen Brechungsindex des Argons = 0.961 gegen Luft hingewiesen (R. s. Z. physik. Chem. 19, 368, 1896). Der Brechungsindex des Stickstoffs ist = 1.00030. Die Atomrefraction des »Argonstickstoffs« würde hiernach so klein werden, dass jeder Gedanke an eine nahe verwandtschaftliche Beziehung dieser beiden Elemente ausgeschlossen erscheint.