

15. I. Traube: Valenz, Lichtbrechung und Volumen.
Die Refraktionsstere. I.

(Vorgetr. i. d. Sitzung vom 25. Juli vom Verf.; eingeg. am 26. November 1906.)

Die hier vorliegende Mitteilung bildet ein Glied in der Reihe von Arbeiten über Atomvolumina, welche ich seit dem Jahre 1892 in verschiedenen Zeitschriften¹⁾ veröffentlicht habe. Es scheint mir indessen, daß durch die folgenden Ausführungen eine neue Grundlage für die Volumen- und voraussichtlich auch Valenzlehre geschaffen wird.

In der Tabelle auf S. 131 sind nach den Arbeiten von Brühl²⁾ u. a. für beliebige organische Verbindungen, welche Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthalten, ebenso für einige derartige Verbindungen von Phosphor, Bor und Silicium³⁾ die Molekularrefraktionen für Wasserstofflicht M_x zusammengestellt.

Ausgenommen wurden zunächst nur einige besonders einfache binäre Verbindungen (siehe w. u.), sowie die in einer folgenden Mitteilung zu behandelnden Verbindungen mit Bindungen C:C, C:C, C:N und N:N oder N:N. Ich will gleich hier bemerken, daß auch diese Verbindungen keine prinzipiellen Schwierigkeiten bieten.

In der zweiten Kolumne unter n findet sich die Zahl der Valenz im Molekül.

Es wurden Wasserstoff einwertig, Sauerstoff zweiwertig, Stickstoff und Phosphor drei- bzw. fünfwertig, Bor dreiwertig, Kohlenstoff und Silicium vierwertig angenommen. Die letzte Kolumne enthält die Quotienten aus Molekularrefraktion und Valenzzahl. Dieser Quotient wurde als Stere (Refraktionsstere) bezeichnet. Für einige stark assoziierte Verbindungen wurden die Steren neben der Kolumne vermerkt.

¹⁾ Siehe meine neueste zusammenfassende Mitteilung über: Die Volumtheorie, sowie Volumtheorie und Elektronentheorie im Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik 3, 168 und 184 [1906]; ferner meinen Grundriß der physikalischen Chemie. Enke, Stuttgart 1904.

²⁾ Brühl, Zeitschr. für physikal. Chem. 7, 25 und 140 [1891] und 16, 214 und 497 [1895]; auch Landolt-Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie, I. Bd., 2. Theil.

³⁾ Ghira, Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 765 [1893]; Zecchini, ibid. 16, 243 [1895] und Abati, ibid. 25, 363 [1898].

		M _α	n	Stere	
Pentan	C ₅ H ₁₂	25.32	32	0.791	
Hexan	C ₆ H ₁₄	29.70	38	0.782	
Octan	C ₈ H ₁₈	38.95	50	0.779	
Hexamethylen	C ₆ H ₁₂	27.56	36	0.766	
Tetrahydroterpen	C ₁₀ H ₂₀	46.02	60	0.765	
Methylalkohol	CH ₄ O	8.16	10		0.816
Äthylalkohol	C ₂ H ₆ O	12.71	16	0.794	
Propylalkohol	C ₃ H ₈ O	17.42	22	0.792	
<i>i</i> -Propylalkohol	C ₃ H ₈ O	17.44	22	0.793	
Butylalkohol	C ₄ H ₁₀ O	22.01	28	0.786	
<i>i</i> -Butylalkohol	C ₄ H ₁₀ O	21.96	28	0.784	
<i>n</i> -Amylalkohol	C ₅ H ₁₂ O	26.62	34	0.783	
Trimethylcarbinol	C ₄ H ₁₀ O	22.09	28	0.789	
Methylhexylcarbinol	C ₈ H ₁₈ O	40.35	52	0.776	
Äthylenglykol	C ₂ H ₆ O ₂	14.33	18	0.796	
Glycerin	C ₃ H ₈ O ₃	20.41	26	0.785	
Acetaldehyd	C ₂ H ₄ O	11.50	14		0.821
Propionaldehyd	C ₃ H ₆ O	15.93	20	0.796	
Butyraldehyd	C ₄ H ₈ O	20.52	26	0.790	
<i>i</i> -Butyraldehyd	C ₄ H ₈ O	20.56	26	0.791	
<i>i</i> -Valeraldehyd	C ₅ H ₁₀ O	25.31	32	0.791	
Önanthaldehyd	C ₇ H ₁₄ O	34.20	44	0.778	
Paraldehyd	C ₆ H ₁₂ O ₃	32.40	42	0.772	
Aceton	C ₃ H ₆ O	16.05	20		0.802
Methylhexylketon	C ₈ H ₁₆ O	39.07	50	0.781	
Äthyläther	C ₄ H ₁₀ O	22.31	28	0.797	
Äthylpropyläther	C ₅ H ₁₂ O	26.79	34	0.788	
Methylal	C ₃ H ₈ O ₂	19.10	24	0.796	
Acetal	C ₄ H ₁₄ O ₂	32.88	42	0.783	
Ameisensäure	CH ₂ O ₂	8.52	10		0.852
Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	12.93	16		0.808
Propionsäure	C ₃ H ₆ O ₂	17.42	22	0.792	
Buttersäure	C ₄ H ₈ O ₂	22.05	28	0.787	
<i>i</i> -Buttersäure	C ₄ H ₈ O ₂	22.03	28	0.787	
<i>i</i> -Valeriansäure	C ₅ H ₁₀ O ₂	26.72	34	0.786	
Capronsäure	C ₆ H ₁₂ O ₂	31.22	40	0.781	
Önanthsäure	C ₇ H ₁₄ O ₂	35.85	46	0.780	
Milchsäure	C ₃ H ₆ O ₃	19.09	24	0.795	
Äthylformiat	C ₃ H ₆ O ₂	17.93	22		0.815
Methylacetat	C ₃ H ₆ O ₂	18.03	22		0.819
Äthylacetat	C ₄ H ₈ O ₂	22.14	28	0.791	
Propylacetat	C ₅ H ₁₀ O ₂	26.83	34	0.789	
Methylbutyrat	C ₅ H ₁₀ O ₂	26.79	34	0.788	
Äthylbutyrat	C ₆ H ₁₂ O ₂	31.20	40	0.780	
<i>i</i> -Amylformiat	C ₆ H ₁₂ O ₂	31.66	40	0.791	
Methylisovalerat	C ₆ H ₁₂ O ₂	31.46	40	0.786	
Äthylisovalerat	C ₇ H ₁₄ O ₂	35.98	46	0.782	
<i>i</i> -Amylisovalerat	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	49.72	64	0.777	
Äthylloxalat	C ₆ H ₁₀ O ₄	33.39	42	0.795	
Dimethylbernsteinsäure-di- amylester	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	79.40	102	0.780	
Traubensäure-diamylester	C ₁₄ H ₂₆ O ₆	73.26	94	0.779	
Kohlensäure-diäthylester	C ₅ H ₁₀ O ₃	28.22	36	0.784	
Formamid	CH ₃ ON	10.54	12		0.878

		M _α	n	Stere	
Propylamin	C ₃ H ₉ N	19.31	24	0.804	
i-Amylamin	C ₅ H ₁₃ N	28.53	36	0.793	
Diäthylamin	C ₄ H ₁₁ N	24.07	30	0.802	
Diisoamylamin	C ₇ H ₁₅ N	51.85	66	0.784	
Triäthylamin	C ₆ H ₁₅ N	33.50	42	0.798	
Tripopylamin	C ₉ H ₂₁ N	47.30	60	0.788	
Triisobutylamin	C ₁₂ H ₂₇ N	61.07	78	0.783	
Äthylendiamin	C ₂ H ₈ N ₂	18.12	22	0.824	
Acetonitril	C ₂ H ₃ N	11.05	14	0.790	
Capronitril	C ₆ H ₁₁ N	29.56	38	0.778	
Milchsäurenitril	C ₃ H ₅ O N	17.50	22	0.796	
Malonitril	C ₃ H ₂ N ₂	15.68	20	0.784	
Äthylencyanid	C ₄ H ₄ N ₂	20.31	26	0.781	
Cyanessigsäure-äthylester	C ₅ H ₇ O ₂ N	26.67	34	0.785	
Dipropylcyanamid	C ₇ H ₁₄ N ₂	37.77	48	0.785	
Diisoamylcyanamid	C ₁₁ H ₂₂ N ₂	56.34	72	0.782	
Piperidin	C ₅ H ₁₁ N	26.52	34	0.780	
Coniin	C ₈ H ₁₇ N	40.30	52	0.775	
Homocoinin	C ₉ H ₁₉ N	44.76	58	0.772	
N-Äthylendipiperidin	C ₁₂ H ₂₄ N ₂	61.05	78	0.783	
α-Dimethylpyrrolidin	C ₆ H ₁₃ N	30.70	40	0.767	
Nitromethan	CH ₃ NO ₂	12.41	14		0.886
Nitroäthan	C ₂ H ₅ NO ₂	16.89	20		0.844
Nitropropan	C ₃ H ₇ NO ₂	21.30	26		0.819
Nitroisopentan	C ₅ H ₁₁ NO ₂	30.57	38		0.804
Nitrohexan ¹⁾	C ₆ H ₁₃ NO ₂	35.28	44		0.802
Nitroheptan	C ₇ H ₁₅ NO ₂	39.86	50	0.797	
Nitrooctan	C ₈ H ₁₇ NO ₂	44.58	56	0.795	
Nitrodioamyl	C ₁₀ H ₂₁ NO ₂	53.74	68	0.790	
Äthylnitrat	C ₂ H ₅ NO ₃	19.19	24	0.791	
Propylnitrat	C ₃ H ₇ NO ₃	23.78	30	0.793	
i-Butylnitrat	C ₄ H ₉ NO ₃	28.47	36	0.790	
i-Amylnitrat	C ₅ H ₁₁ NO ₃	33.07	42	0.787	
Propylnitrit	C ₃ H ₇ NO ₂	22.10	28	0.789	
i-Butylnitrit	C ₄ H ₉ NO ₂	26.74	34	0.787	
i-Amylnitrit	C ₅ H ₁₁ NO ₂	31.44	40	0.786	
Triäthylphosphit	P(C ₂ H ₅ O) ₃	38.12	48	0.794	
Triäthylphosphat	PO(C ₂ H ₅ O) ₃	41.79	52	0.803	
Phenylphosphorige Säure	P(C ₆ H ₅ O)(OH) ₂	35.61	45	0.791	
Triäthylborat	B(O C ₂ H ₅) ₃	38.41	48	0.800	
Triisobutylborat	B(O C ₄ H ₉) ₃	66.01	84	0.785	
Triisoamylborat	B(O C ₅ H ₁₁) ₃	79.50	102	0.783	
Triallylborat	B(O C ₃ H ₅) ₃	50.32	63	0.799	
Tetramethylsilicat	Si(OCH ₃) ₄	33.09	40	0.827	
Tetraäthylsilicat	Si(O C ₂ H ₅) ₄	51.71	64	0.806	
Tetrapropylsilicat	Si(O C ₃ H ₇) ₄	69.81	92	0.793	
Hexapropyldisilicat	Si ₂ O(O C ₃ H ₇) ₆	107.02	136	0.787	

¹⁾ Die Refraktionen dieser und der nächsten beiden Nitroverbindungen beziehen sich auf Natriumlicht. Konowalow, Zeitschr. für physikal. Chem. 23, 553.

Die Tabelle führt (wenn man zunächst die Verbindungen mit Doppelbindungen ausnimmt) zu dem folgenden Satze: In den organischen Verbindungen, bestehend aus Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff (sowie auch teilweise Phosphor, Bor und Silicium) stehen die Atomrefraktionen in einfachen multiplen Verhältnissen. Dieselben verhalten sich annähernd wie die Wertigkeiten 1:2:3:4:5 der betreffenden Atome.

Dieser Satz ist nur ein Grenzgesetz; indessen wenn man von einer Anzahl stark assoziierter Verbindungen absieht, bei denen die Stere etwas grösser ist, sowie einigen Ringverbindungen, bei welchen dieselbe ein wenig verkleinert ist, so betragen die maximalen Abweichungen von dem Mittelwerte 0.787 nur etwa ± 1 pCt. Auch diese kleinen Abweichungen unterliegen gesetzmässigen Schwankungen.

Zunächst zeigt sich, daß in homologen Reihen die Stere mit wachsendem Molekulargewichte etwas abnimmt. Es ist dies im wesentlichen auf den Umstand zurückzuführen, daß das erste Kohlenstoff- wie auch Wasserstoffatom etc., welches in das Molekül eintritt, einen größeren Raum einnimmt als die folgenden.

Isomere Verbindungen haben zwar annähernd die gleiche Stere, aber es zeigen sich doch gewisse Verschiedenheiten. So ist die Stere des Äthyläthers 0.797, des Butylalkohols 0.786. Dieser Unterschied wird verständlich, wenn man sich der w. u. zu besprechenden Bedeutung der Refraktionskonstante, sowie eines früher von mir ausgesprochenen Satzes erinnert, welcher besagt, daß der Raum eines Atoms sich von Stoff zu Stoff innerhalb gewisser Grenzen ändert und um so kleiner ist, je größer die Affinität zu den benachbarten Atomen ist.

Im Gegensatz zu Brühl finde ich, daß im allgemeinen die Ringbildung als solche auch die Refraktion beeinflusst. Die Stere ist bei den folgenden Ringverbindungen verkleinert:

Hexamethylen	0.766	Homoconiin	0.772
Paraldehyd	0.772	N-Äthylendipiperidin . . .	0.783
Piperidin	0.780	Tetrahydroterpen	0.765
Coniin	0.775	Dimethylpyrrolidin	0.767

Die relativ unbedeutende Verkleinerung der Stere im Piperidinringe entspricht ganz dem, was ich in früheren Arbeiten¹⁾ mitgeteilt habe. Die Verkleinerung hängt mit der Ringspannung zusammen, und diese ist beim Piperidinringe geringer als beim Hexamethylenringe.

¹⁾ I. Traube, Raum der Atome, Ahrensache Sammlung chem. und chem.-techn. Vortr. 4, 26 [1899].

Allerdings wird sich später zeigen, daß der Einfluß der Ringbildung auf die Volumstere weit bedeutender ist als auf die Refraktionsstere.

Verbindungen mit gleicher Valeuzzahl haben gleiche Sterenzahl, folglich auch gleiche Molekularrefraktion, es ist also beispielsweise:

		M_z			M_z
Propylalkohol . . .	C_3H_8O	17.42	<i>n</i> -Pentan . . .	C_5H_{12}	25.32
Propionsäure . . .	$C_3H_6O_2$	17.42	<i>i</i> -Valeraldehyd .	$C_5H_{10}O$	25.31
Äthyläther	$C_4H_{10}O$	22.31	Butyraldehyd . .	C_4H_8O	20.52
Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	22.14	Glycerin	$C_3H_8O_3$	20.41
Triisobutylamin . .	$C_{12}H_{27}N$	61.07	Capronsäure . . .	$C_8H_{16}O_2$	31.22
<i>N</i> -Äthylendipiperidin	$C_{12}H_{24}N_2$	61.05	<i>i</i> -Amylnitrit . .	$C_5H_{11}NO_2$	31.44

Das hier gefundene einfache Gesetz ermöglicht zunächst, gewisse Fragen der Konstitutionslehre und vor allem Fragen bezüglich der Valenz gewisser Atome zu entscheiden.

So werden wir hier mit Hilfe der Sterentheorie ebenso wie dies bisher durch Brühl geschehen ist, entscheiden können, ob und wie viel Doppelbindungen etc. im Moleküle enthalten sind, und ob wir in solchen Verbindungen den Kohlenstoff als dreiwertig anzusehen berechtigt sind.

Wir können ferner, wenn auch Vorsicht geboten ist, feststellen, ob der Stickstoff dreiwertig oder fünfwertig ist. So erscheint mir beispielsweise der Stickstoff in den Nitrokohlenwasserstoffen dreiwertig zu sein. Die Stere würde für diese — assoziierten — Verbindungen zu klein werden, wenn ein fünfwertiges Stickstoffatom angenommen wird.

Das Sauerstoffatom ist zweiwertig und nicht vierwertig. Hiermit im Zusammenhange können wir eine sehr wichtige Frage der Entscheidung näherführen, nämlich die Frage, ob assoziierte Verbindungen und andererseits komplexe Verbindungen, wie etwa die Ammoniakate oder Hydrate der Metallsalze, nur durch einfache Valenzen im Sinne der Valenztheorie zusammengehalten werden.

Es wird sich indessen empfehlen, auf diese Fragen erst in einer folgenden Mitteilung einzugehen. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß einige assoziierte Stoffe, wie Glycerin, Äthylenglykol, Milchsäure etc., eine normale Stere haben und auch bei den meisten anderen assoziierten Stoffen, wie Methylalkohol etc., die Stere keineswegs so groß ist, daß wir etwa den Sauerstoff 4-wertig setzen dürften. Dann würde die Stere beispielsweise für Methylalkohol = 0.680 ccm.

Daß die Valenzfrage im wesentlichen eine Volumfrage ist, zeigen die folgenden Betrachtungen:

Meine Volumarbeiten haben mich zu drei Raumbegriffen geführt, welche für alle 3 Aggregatzustände die gleiche Bedeutung haben:

1. Das molekulare Kovolumen. Es ist der Raum für die fortschreitende Bewegung der Moleküle, der mit freiem Äther erfüllte Raum, die Größe $v-b$ in der Gleichung von van der Waals.

2. Die Außenräume der Atome. Es sind die Räume, welche die Atome im Molekül einnehmen, vermehrt um die Hülle von gebundenem Äther, welche die Atome nach Clausius u. a. umgibt. Es ist die Größe b von van der Waals.

3. Die Innenräume der Atome (Kernvolumina). Es sind die Räume, welche die eigentliche Masse der Atome als solche einnimmt.

Der Raum für die Ätherhülle der Atome (äußeres minus inneres Atomvolumen) wurde von mir¹⁾ auch als atomares Kovolumen bezeichnet.

Nun ist nach den Theorien von Clausius-Mossotti-Exner die Molekularrefraktion $\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 1} \frac{m}{d}$ ein annäherndes Maß der Innenräume der Atome, und nach der Theorie von van der Waals ist der Außenraum proportional dem Innenraum und bei der kritischen Temperatur viermal so groß wie der letztere. Ich habe den Beweis erbracht²⁾, daß in der Tat van der Waals' Größe b_k annähernd viermal so groß ist wie die Molekularrefraktion, und daraus folgt, daß wir in der Tat berechtigt sind, die Molekularrefraktion³⁾ als ungefähres Maß der Innenräume der Atome anzusehen. Damit gewinnen aber die hier festgestellten Beziehungen erhöhte Bedeutung. Nach den Annahmen der Elektronentheorie würden wir in erster Linie da, wo früher gebundener Äther angenommen wurde, heute den Sitz der Elektronen annehmen. Das dem Innenraum der Atome (in roher Annäherung) proportionale atomare Kovolumen ist somit im Sinne der Elektronentheorie der Elektronenraum.

An jeder Valenzstelle befindet sich entweder ein Elektron oder eine gewisse (gleich große) Summe von Elektronen. An und für sich ist es für die hier vorliegenden Betrachtungen gleichgültig, welche Annahme gemacht wird. Aber die letztere Annahme ist aus verschiedensten Gründen vorzuziehen, und es empfiehlt sich daher, einen

¹⁾ I. Traube, Raum der Atome, l. c. S. 44.

²⁾ I. Traube, Ann. d. Phys. [4] 5, 552 [1901]. Guye hatte vorher auf die Proportionalität der beiden Werte hingewiesen, aber nicht auf den Proportionalitätsfaktor.

³⁾ Es gilt diese Beziehung nicht, wie man dies zunächst erwartete, für die Dielektrizitätskonstante, sondern besonders für die Strahlen im sichtbaren Teile des Spektrums.

neuen Namen einzuführen. Ich wähle den Namen: Valon, wobei ich die Frage offen lasse, ob ein Valon eine gewisse Summe von Elektronen oder ein einzelnes Elektron bedeutet.

Vom Standpunkte der Elektronentheorie lautet somit der ausgesprochene Satz:

In den organischen Verbindungen, bestehend aus Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff (sowie auch teilweise Phosphor, Bor und Silicium) stehen die Innenräume der Atome in einfachen multiplen Verhältnissen. Ihre Größe ist proportional der Anzahl der Valonen (Elektronen), welche das Atom umgeben.

J. J. Thomson nimmt an, daß auch die Atome aus Elektronen aufgebaut sind, und so kühn diese Annahme des berühmten englischen Physikers erscheint, so beachtenswert sind doch die Folgerungen, welche sich aus dieser Annahme ergeben¹⁾.

Stellen wir uns auch auf den Standpunkt Thomsons, so folgt der Satz:

In den organischen Verbindungen, bestehend aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff etc. ist der Raum, welchen ein Valon innerhalb der verschiedenen Atome einnimmt, stets gleich groß.

Es wäre dieses der Satz von Avogadro auf das Innere des Atoms übertragen. Man versteht dann auch sogleich, daß es sich bei unseren Sätzen nur um Grenzgesetze handeln kann. Nur wenn, wie bei den organischen Verbindungen, der Valonendruck, welcher die Valonen im Atome zusammenhält, gleich groß ist, gilt jener Satz. Andrenfalls zeigen sich Abweichungen aus ganz entsprechenden Gründen wie bei den Gasen, und wir könnten ohne weiteres van der Waals' Gleichung auch für das Atominnere als gültig annehmen, wenn anstatt des inneren Druckes der Valonendruck eingeführt wird.

Obwohl diese Betrachtungen in mancher Hinsicht bestechend sind, so sollen dieselben doch einstweilen als entbehrlich bei Seite gelassen werden, und wir wollen den Sitz der Valonen — zunächst — nur in das atomare Kovolumen verlegen. Dann ist der obige Satz wie folgt auszusprechen:

In den organischen Verbindungen, bestehend aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff etc., ist der atomare Valonenraum (Elektronenraum) (in Einklang mit van der Waals' Theorie) annähernd proportional dem Innenraume des Atoms, und es stehen die Atom- wie Valonen-

¹⁾ J. J. Thomson, Elektrizität und Materie, Vieweg, Braunschweig 1904.

räume der verschiedenen Elemente in annähernd multiplen, durch die Wertigkeit der Atome gegebenen Verhältnissen.

Ich habe bereits in früheren Arbeiten¹⁾ auf die nahen Beziehungen von Valenz und Volumen hingewiesen, und wir gelangen nun hier zu dem Ergebnisse, daß die Valenz eines Atoms in der Tat eine einfache Funktion des Volumens ist.

Wasserstoff ist einwertig, weil sein Volumen nur = 1 Stere ist. Kohlenstoff ist dagegen vierwertig, weil sein Volumen = 4 Steren entspricht, und Stickstoff ist 3- bzw. 5-wertig, je nach der Größe seines Volumens. Das, was ich früher über die Veränderlichkeit der Atomvolumina sagte, über die Beziehungen von Affinitätsdruck und Kontraktion, bleibt auch heute im wesentlichen bestehen.

Eine Frage von grosser Bedeutung drängt sich uns nun auf:

Nach den Anschauungen der Elektronentheorie haben wir uns die Elektronen bzw. Valonen gleichsam individualisiert zu denken. Ein Kohlenstoffatom wäre danach von 4 Valonen umgeben, welche als getrennte Valonen eine Sonderexistenz führten, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß dem Valon keine Masse im gewöhnlichen Sinne zugesprochen wird.

Die hier festgestellten multiplen Beziehungen der Räume legten nun aber die Frage nahe, ob wir, solange die Valonen an Atome haften, von individuellen Valonen zu sprechen berechtigt sind, ob nicht, vielmehr der Valonenraum nur mit einbeitlicher Materie (Äther) erfüllt ist und ob nicht die (maximale) Wertigkeit eines Elementes lediglich durch die Größe dieses Raumes, nicht aber durch die Zahl der Valonen, bestimmt ist.

Es sprachen in der Tat gewichtige Gründe dafür, daß die Annahme getrennter Valonen an den Atomen sehr unwahrscheinlich ist. Ich werde allerdings erst in der folgenden Mitteilung auf die Beantwortung dieser Frage eingehen können.

¹⁾ Bau der Atome, l. c. S. 16, 1899. Von besonderer Bedeutung ist die plötzliche Volumenänderung, welche beim Valenzwechsel eintritt oder eintreten kann. Die Zustandsänderung des Atoms, welche mit dem Wechsel der Valenz verbunden ist, ist anscheinend nichts anderes als eine Änderung des Volumens. Bedenken wir, in wie enger Beziehung die Valenz zu den elektrochemischen Eigenschaften des Atoms steht, so erkennen wir, daß das Volumen der Atome, oder besser das Äthervolumen, welches mit dem eigentlichen Atomvolumen verbunden ist, auch nach dieser Richtung große Beachtung verdient «

Nach allem, was ich hier mitgeteilt habe, ist es nun zwar beachtenswert, aber doch keineswegs unverständlich, daß die einfachsten Verbindungen aus den genannten Elementen, und diese Elemente selbst, von dem Grenzgesetze zum Teil nicht unerheblich abweichen.

In der folgenden Tabelle finden sich nach Brühl's Berechnungen¹⁾ unter M_α die Molekularfraktionen für die gasförmigen Stoffe, n bezeichnet die Zahl der Valenzen, und die letzte Kolumne enthält den Quotienten aus Molekularrefraktion und dem Mittelwert der Stere (siehe oben) = 0.787. Dieser Quotient ist gleich der Anzahl Steren (Raumeinheiten), aus welchen die Summe der inneren Atomräume besteht.

		M_α	n	$\frac{M_\alpha}{0.787} =$ Atomraum in Steren
Wasserstoff	H ₂	2.09	2	2.6
Sauerstoff	O ₂	4.08	4	5.2
Stickstoff	N ₂	4.41	6	5.6
Wasser	H ₂ O	3.82	4	4.8
Wasserstoffsuperoxyd, flüss.	H ₂ O ₂	5.93	6	7.5
Ammoniak	NH ₃	5.63	6	7.2
Hydrazin, flüss.	N ₂ H ₄	8.33	10	10.6
Hydroxylamin, flüss.	NH ₂ O	7.19	8	9.1
Stickoxyd	NO	4.46	5	5.7
Stickoxydul	N ₂ O	7.58	8	9.6
Methan	CH ₄	6.61	8	8.4
Kohlenoxyd	CO	5.03	6	6.4
Kohlensäure	CO ₂	6.71	8	8.5
Cyan	(CN) ₂	11.98	14	15.2
Cyanwasserstoff	HCN	6.63	8	8.4

Es ist beachtenswert, daß mit Ausnahme des Stickstoffs in allen Fällen die Atomräume größer sind als die Zahl der Valenzen. Der Grund für dieses Verhalten wird sich in der nächsten Abhandlung ergeben, auch werde ich dort auf das Verhalten von Kohlenoxyd und Stickoxyd zurückkommen.

Zum Schlusse sei bemerkt, daß bereits früher multiple Beziehungen der Atomräume von Schröder angenommen wurden, aber seine Sterentheorie fand wenig Beachtung, da Schröder in Folge falscher Berechnungen zu unrichtigen Werten für die Stere gelangte und die Beziehung zur Valenz ihm entging²⁾.

¹⁾ Vergl. Brühl, Zeitschr. für physik. Chem. 7, 25 [1891].

²⁾ In meiner Mitteilung: Raum der Atome, I. c., S. 2, schrieb ich: »Ob in Schröder's Bemühungen, multiple Beziehungen der Atomräume zu finden, bei vielem Falschen nicht ein Körnchen Wahrheit enthalten ist, läßt sich auch heute noch nicht entscheiden.«

Wie aber kommt es, daß Landolt's und Brühl's Atomrefraktionen in keiner Beziehung zur Valenz stehen? Der Grund ist nicht schwer einzusehen. Brühl¹⁾ berechnet den Refraktionswert für H_2 in der Weise, daß er beispielsweise von den Werten für C_6H_{14} denjenigen von $6CH_2$ abzieht, oder von H_2O denjenigen von O etc. Er berücksichtigt aber hierbei nicht, daß (vergl. die vorstehende Tabelle) alleinstehende Wasserstoff- oder Kohlenstoffatome oder auch die ersten derartigen Atome, welche in das Molekül eintreten, einen größeren Raum einnehmen als die folgenden, und der Wert für H_2 , welchen er berechnet, ist daher größer als der Wert für H_2 in der CH_2 -Gruppe eines zusammengesetzten Moleküls. Der Fehler verdoppelt sich nun, indem Brühl mit Hilfe dieses zu großen Wertes für H_2 aus der Differenz $CH_2 - H_2$ den Wert für C berechnet. So gelangt Brühl für C:H zu dem Verhältnis 2.365:1.103. Landolt hatte früher für die $(\mu-1)$ -Formel gefunden C:H:O = 5.0:1.3:2.8 (3.4). Man erkennt hier ziemlich angenähert das Verhältnis der Valenzen. Ich selbst habe in früheren Abhandlungen²⁾ die folgenden Atomrefraktionen für die μ^2 -Formel berechnet:

$$C = 2.86, O = 1.59, H = 0.90, N \text{ (3-wertig)} = 2.65, \\ N \text{ (5-wertig)} = 3.75.$$

Es ergibt sich, daß diese Zahlen den Valenzverhältnissen immerhin näher kommen, als diejenigen Brühls, und vor allem hatte ich schon früher auf das abweichende Verhalten von 3- und 5-wertigem Stickstoff hingewiesen.

Charlottenburg, Technische Hochschule.

1) Brühl, Zeitschr. für physikal. Chem. 7, 175 [1891]: Brühl bemerkt: »Während die Konstanten für CH_2 aus einem sehr umfangreichen und den verschiedenartigsten Reihen angehörigen Beobachtungsmaterial abgeleitet und daher jedenfalls mit großer Annäherung an die Wahrheit ermittelt werden konnten, ist die Zerlegung dieser optischen Äquivalente in die Werte für den Kohlenstoff und für den Wasserstoff eine viel weniger sichere, da uns zu diesem Zwecke nur ein Beobachtungsmaterial von 17 Körpern zur Verfügung stand.«

2) Diese Berichte 30, 39 und 43 [1897].