

**101. I. Traube: Volumen, Valenz und Lichtbrechung.
Die Refraktions- und Volum-Stere. II¹⁾.**

(Eingegangen am 4. Januar 1907.)

1. Die Refraktions-Stere.

In einer vorhergehenden Arbeit²⁾ habe ich gezeigt, daß die durch die Atomrefractionen gemessenen Innenräume der Atome organischer Verbindungen, welche C, H, O, N (und zum Teil auch Si, P, und B) enthalten, den Valenzzahlen der Atome proportional sind. Es wurde indessen hervorgehoben, daß es sich hierbei nur um ein Grenzgesetz handle, und ich habe bereits erwähnt, daß in erster Linie die Verbindungen mit C:C, C:C, ferner auch C:N- sowie N:N-Bindungen sich dem Gesetze nicht fügen, wie dies ja übrigens nach den von Brühl gefundenen Gesetzmäßigkeiten nicht weiter auffallen kann.

¹⁾ In einer vor kurzem in den *Transact. of the Chem. Soc.* **89**, 1675 [1906] erschienenen umfangreichen Abhandlung »Development of the atomic theory which correlates chemical and crystalline structure and leads to a demonstration of the nature of valency« sind die Herren W. Barlow und W. J. Pope zu theoretischen Anschauungen über Beziehungen von Volumen und Valenz gelangt, welche den meinigen sehr nahe verwandt sind, und diese Duplizität der Ereignisse ist um so bemerkenswerter, als die Betrachtungen, von denen die englischen Forschungen in ihrer sehr beachtenswerten Abhandlung ausgehen, ganz andere sind als die meinigen.

Die Verfasser denken sich die Moleküle als möglichst dicht gepackte (close packed) Atomaggregate, indem sie unter Atomraum die Wirkungssphäre des Atoms verstehen. Die Annahme besonderer Kovolumina halten sie danach für entbehrlich.

Wenn nun beispielsweise beim Zusammentritt dreier Benzolmoleküle zum Triphenylamin 3 Wasserstoffatome durch 1 Stickstoffatom ersetzt werden, so machen Barlow und Pope die Annahme, daß das dreiwertige Stickstoffatom deshalb befähigt ist, die 3 Wasserstoffatome zu ersetzen, weil es gerade wegen seines etwa dreimal so großen Volumens im Stande ist, die durch den Austritt der 3 Wasserstoffatome frei gewordene Lücke so auszufüllen, daß eine Neuordnung der dicht gepackten Atomaggregate nicht erforderlich ist. So werden die Verfasser durch das Substitutionsprinzip zu dem Satze geführt:

The ordinary law of valency is thus merely an interpretation of a simple geometrical property of close-packed homogeneous assemblages of spheres of influence. (vergl. S. 1678). Die Volumina der Atome verhalten sich wie die Valenzen. Das ist dasselbe Ergebnis, zu welchem ich gelangt bin.

Wenn auch die Ableitung obigen Satzes seitens der englischen Verfasser nicht als sehr streng bezeichnet werden darf, so ist doch die Fülle kristallographischer Tatsachen und wichtiger Probleme der Konstitutionslehre, welche mit Hilfe jenes Satzes eine Deutung erfahren, so bemerkenswert, daß ich die

²⁾ vergl. Anm. 1 auf S. 726.

Ich beschränke mich daher darauf, in der folgenden Tabelle nur einige typische Beispiele derartiger Verbindungen mitzuteilen, indem ich unter z die Anzahl der betreffenden Bindungen im Moleküle anführe; unter n die Zahl der Valenzen, unter M_a die Molekularrefraktion, unter $\frac{M_a}{0.787}$ den Quotienten aus Molekularrefraktion und dem in der vorigen Arbeit berechneten mittleren Sterenwerte. In der letzten Kolonne endlich findet sich das Inkrement, welches der Differenz dieses Quotienten und der Valenzzahl entspricht.

Fachgenossen auf die Lektüre jener Abhandlung verweisen möchte. Ich bin mit Barlow und Pope der Ansicht, daß die Berücksichtigung der Volumina der Atome in der Konstitutions- und besonders Konfigurationslehre, andererseits auch in der Krystallographie, von allergrößter Bedeutung ist.

Dagegen weichen in 2 wesentlichen Punkten meine Anschauungen von denen der englischen Forscher ab.

1. S. 1680 u. a. bemerken Barlow und Pope:

»The volume occupied by the molecule, which is the sum of the volumes of the component spheres of atomic influence, may thus be taken as the sum of the valencies of the component atoms; this sum of the valencies we term the valency volume. The valency volume (welches in der betreffenden Abhandlung eine große Rolle spielt) thus derived involves the assumption that the spheres of atomic influence fill space without interstices«.

Barlow und Pope vernachlässigen somit die molekularen Kovolumina. Nun aber verhalten sich beispielsweise die Summe der Atomvolumina b zum Kovolumen $v - b$ beispielsweise für flüssiges Pentan wie 86.9:25.5, für Benzol wie 70.3:16.2, Äthyläther wie 78.1:22.5, Essigsäure wie 46.4:9.7 und Äthylalkohol wie 46.7:10.4 etc.

Im festen Zustande ist für die assoziierten Stoffe Essigsäure und Äthylalkohol das Verhältnis fast dasselbe, für die nicht assoziierten Stoffe dagegen sind die Kovolumina (höchstens um die Hälfte) kleiner. Man erkennt hieraus aber, daß die Identifizierung von Valenzvolumen (nach meinen Anschauungen Größe b) und Molekularvolumen v eine Vereinfachung ist, welche nur recht grobe Schlüsse zuläßt.

2. Barlow und Pope nehmen an, daß die Atomvolumina von H:O:N:C sich verhalten wie 1:2:3:4. Das ist ganz das Ergebnis meiner Abhandlung. Sie nehmen aber ferner an, daß nicht nur Fluor, sondern auch die übrigen Halogenatome das Volumen 1 haben; Schwefel = 2, Kalium, Cäsium usw. = 1 (vergl. S. 1679 und 1680). Hierin gehen unsere Anschauungen ganz auseinander. Ich setze $Fl = 1$, aber $Cl, Br, J = 7$, $S = 6$ usw.

Barlow und Pope erkennen sehr wohl, daß (vergl. S. 1679) beispielsweise im Tetrabrombenzol die 4 Bromatome ein wesentlich größeres Volumen einnehmen, als die 4 Wasserstoffatome im Benzol, aber sie nehmen an »that on introducing the bromine atoms into the benzene molecule the volumes of the spheres of influence of both carbon and hydrogen expand proportionally

		z	n	Ma	$\frac{Ma}{0.787}$	$\frac{Ma}{0.787} - n$
C : C Bindungen.						
Amylen	C ₅ H ₁₀	1	30	24.64	31.3	+ 1.3
Allylkohol	C ₃ H ₆ O	1	20	16.85	21.4	+ 1.4
Valerylen	C ₅ H ₈	2	28	24.16	30.7	+ 2.7
Pyrrrol	C ₄ H ₅ N	2	24	20.75	26.4	+ 2.4
Benzol	C ₆ H ₆	3	30	25.93	33.0	+ 3.0
Phenol	C ₆ H ₆ O	3	32	27.75	35.3	+ 3.3
Anilin	C ₆ H ₇ N	3	34	30.27	38.5	+ 4.5
Styrol	C ₈ H ₈	4	40	35.98	45.7	+ 5.7
Chinolin	C ₉ H ₇ N	5	46	41.38	52.6	+ 6.6
Methyl-diphenylamin	C ₁₃ H ₁₃ N	6	68	60.62	77.0	+ 9.0
C : C-Bindungen.						
Heptin	C ₇ H ₁₂	1	40	32.46	41.2	+ 1.2
Propargylalkohol	C ₃ H ₄ O	1	18	14.83	18.9	+ 0.9
C : N-Bindungen.						
Isovaleraldoxim	C ₅ H ₁₁ ON	1	36	29.65	37.7	+ 1.7
Dipropylketoxim	C ₇ H ₁₅ ON	1	48	38.54	49.0	+ 1.0
Dipropylcarbid	C ₇ H ₁₁ N ₂	2	48	39.82	50.6	+ 2.6
2.5-Dimethylpyrazin	C ₆ H ₈ N ₂	2	38	31.93	40.6	+ 2.6
N-N- oder N : N-Bindungen.						
Diazoessigsäures Äthyl	C ₄ H ₆ O ₂ N ₂	1	32	28.47	36.2	+ 4.2
Nitrosopiperidin	C ₅ H ₁₀ N ₂ O	1	38	30.97	39.4	+ 1.4

Man erkennt, daß jene Inkremente mit der Zahl der Doppelbindungen wachsen; die betreffenden, mehrfach gebundenen Kohlenstoffatome nehmen also ein größeres Innenvolumen ein, als bei einfacher Bindung, während man das Gegenteil hätte erwarten sollen bei der Annahme, daß der Kohlenstoff in derartigen Verbindungen dreiwertig etc. sei. Wir werden indessen im zweiten Teile dieser Arbeit

in the ratio of the molecular volumes of benzene 77.4 and tetrabrombenzene 130.2«.

Diese Annahme steht mit den Ergebnissen meiner Abhandlung in schroffem Widerspruch. Wenn die HHrn. Barlow und Pope Recht hätten, so wäre es ganz unverständlich, weshalb man beisp. für 1 Chlor immer annähernd dasselbe Volumen = 7 findet, gleichgültig ob es sich um den Stoff Cl₂ oder C₆H₅Cl oder CCl₄ etc. handelt. Die schöne Analogie von 1 Cl = 7 und 1 CN = 7 fällt fort etc. Auch die von Barlow und Pope S. 1726 und 1728 besprochenen Beispiele von Schwefelverbindungen sprechen durchaus zu Gunsten meiner Auffassung, und Schwierigkeiten krystallographischer Art kann ich nicht erkennen.

Trotz dieser Divergenzen der beiderseitigen Anschauungen ist aber die Übereinstimmung in der grundlegenden Ansicht von den Beziehungen von Atomvolumen und Valenz um so bemerkenswerter, als die Ausgangspunkte der Betrachtungen so verschiedenartig sind.

erkennen, daß die Schwierigkeiten in Wirklichkeit nicht vorhanden sind.

In der folgenden Tabelle findet sich eine Anzahl typischer Halogenkohlenstoffverbindungen zusammengestellt. x bezeichnet das aus der Differenz $\frac{Ma}{0.787} - n$ berechnete Innenvolumen des betreffenden Halogenatoms in Steren, wenn n die Valenzzahl der übrigen Atome bezeichnet.

		Ma	x
Äthylchloracetat	$C_4H_7ClO_2$	26.79	1×7.0
Äthylchlorbutyrat	$C_6H_{11}ClO_2$	36.39	1×7.2
Äthylchlorpropionat	$C_5H_9Cl_2O_2$	36.56	2×7.2
Äthyltrichloracetat	$C_4H_5Cl_3O_2$	37.08	3×7.3
Propionylchlorid	C_3H_5ClO	21.18	1×7.9
Propylchlorid	C_3H_7Cl	20.75	1×7.3
Äthylchlorid	$C_2H_4Cl_2$	20.92	2×7.3
Chloroform	$CHCl_3$	21.31	3×7.3
Chlorkohlenstoff	CCl_4	26.40	4×7.4
Äthylbromid	C_2H_5Br	18.98	1×11.1
Äthylbromid	$C_2H_4Br_2$	26.83	2×11.05
Bromoform	$CHBr_3$	30.02	3×11.0
Acetyltetrabromid	$C_2H_2Br_4$	42.41	4×11.0
Methyljodid	CH_3J	19.25	1×17.4
Butyljodid	C_4H_9J	33.25	1×17.3
Methylfluoracetat ²⁾	$C_3H_5O_2F$	17.83	1×1.6
Chlorbromfluormethan	$CHClBrF$	19.26	1×1.3
Dibromfluormethan	$CHBr_2F$	22.13	1×1.1
Tribromdifluoräthan	$C_2Br_3HF_2$	34.56	2×1.0

Das Fluor ist, wie man erkennt, einwertig, es fügt sich ohne weiteres dem Sterengesetze.

Sehr bemerkenswert ist das Verhalten des Chlors, es hat ein Volumen, welches seiner Maximalvalenz entspricht. Verbindungen, welche sich danach beisp. um ein Chloratom und andererseits eine Methylgruppe unterscheiden, wie beisp. Äthylchlorbutyrat und Äthylchlorpropionat, haben daher angenähert gleiche Molekularrefraktion. Ebenso haben Chlor- und Cyanverbindungen gleiche Refraktionskonstanten, und man versteht es, weshalb das 7-wertige Cyan dem 7-wertigen Chlor so ähnlich ist. So hat beisp. Äthylchlorid die Molekularrefraktion 20.92, während Äthylcyanid die

¹⁾ Diese Berichte **40**, 130 [1907], vergl. auch die in dem nächsten Hefte der Ann. d. Phys. erscheinende ausführliche Abhandlung.

²⁾ Die Fluorverbindungen vergl. Swarts, Bull. Acad. Belg. [3] **34**, 293 [1897]. Die Refraktionswerte gelten für Natriumlicht.

Molekularrefraktion 20.31 hat. Ebenso haben chloressigsäures Äthyl bzw. cyanessigsäures Äthyl die Molekularrefraktionen 26.79 bzw. 26.67.

Der Innenraum des Chloratoms in den organischen Verbindungen ist somit etwa 7-mal so groß wie derjenige des Wasserstoffatoms. Dieses Ergebnis läßt 2 Deutungen zu: Entweder wir nehmen an, das Chloratom habe 6 freie Nebervalenzen; es wäre dies wohl eine den meisten Chemikern höchst unsympatische Annahme; oder aber es ergibt sich die zweite Annahme:

Es gibt überhaupt keine individualisierten Valonen (und Elektronen) am Atome, sondern nur einen gleichmäßig mit Äther erfüllten Valonenraum. Die Individualisierung findet erst statt nach der Lostrennung vom Atome.

Chlor ist nicht deshalb (im Maximum) 7-wertig, weil sein Atom von 7 Valonen umgeben ist, sondern, weil sein Raum = 7 Steren ist. Die Maximalwertigkeit eines Atoms ist bestimmt durch die Sterenzahl des Valonenraums.

Nun allerdings scheinen sich weitere erhebliche Schwierigkeiten geltend zu machen, sobald man vom Chlor zum Brom und Jod übergeht. Die betreffenden Räume sind = 11.0 bzw. 17.3 Steren. Ebenso finden wir für den Schwefel in organischen Verbindungen den Raum etwa = 10, für Selen etwa = 14, aus Alkylverbindungen für Zink = etwa 10, für Quecksilber = 16.4, für Zinn = 17.6, für Blei = 22.4 u. s. w.

Es liegen nun keinerlei chemische Tatsachen vor, welche darauf hindeuten, daß diesen Elementen eine diesen Räumen entsprechende Maximalvalenz zukommt. Die Schwierigkeiten werden aber verschwinden, sobald wir uns mit den übrigen, den Molekularraum zusammensetzenden Raumgrößen beschäftigen.

2. Die Volumstere.

a) Das Volumen beim absoluten Nullpunkte.

Bisher haben wir nur die Innenräume der Atome einer Betrachtung unterzogen. Das Molekularvolumen setzt sich aber außerdem noch zusammen (vergl. die vorige Abhandlung) aus dem Elektronen- oder Valonenraume, der Größe $b-M_0$, sowie dem molekularen Kovolumen, der Größe $v-b$. Mit diesen Räumen haben wir uns nunmehr zu beschäftigen.

Da insbesondere das molekulare Kovolumen sich erheblich mit der Temperatur ändert, so empfiehlt es sich, die Betrachtungen auf verschiedene charakteristische Temperaturen auszudehnen.

Für den absoluten Nullpunkt ist ein größeres Zahlenmaterial einerseits von Guldberg¹⁾, andererseits von Berthelot²⁾ zusammengestellt. Nach der allgemeinen Zustandsgleichung ist für diesen Anfangspunkt der Temperaturzählung das molekulare Kovolumen $v-b=0$, so daß der Elektronenraum $=v_0-M_\alpha$ gesetzt werden darf.

In der folgenden Tabelle sind nun für einige nicht assoziierte C-, H-, O-, und N-haltige Stoffe die Werte v_0 , v_0-M_α , die Valenzzahlen n sowie die Quotienten $\frac{v_0-M_\alpha}{n}$ zusammengestellt.

		v_0	v_0-M_α	n	$\frac{v_0-M_\alpha}{n}$
Pentan	C_5H_{12}	80.2	54.88	32	1.72
Hexan	C_6H_{14}	94.8	65.10	38	1.71
Octan	C_8H_{18}	123.5	84.55	50	1.67
Diallyl	C_6H_{10}	86.8	58.03	34	1.71
Äthyläther	$C_4H_{10}O$	72.2	49.89	28	1.78
Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	86.2	59.37	34	1.75
Methylisovalerat	$C_6H_{12}O_2$	99.4	67.94	40	1.69
Propylamin	C_3H_9N	59.6	40.29	24	1.67
Diäthylamin	$C_4H_{11}N$	74.0	49.93	30	1.66
Triäthylamin	$C_6H_{15}N$	102.8	69.30	42	1.65

Die letzte Spalte der Tabelle zeigt, daß bei den betreffenden Verbindungen auch die Stere des Elektronenraumes — in erster Annäherung — konstant ist. In Bezug auf die unzweifelhaft vorhandenen Unterschiede zeigt sich die Gesetzmäßigkeit, daß die Stere des Elektronenraumes da am größten ist, wo die Stere des Innenraumes am kleinsten ist und umgekehrt.

Daß ganz allgemein einer Vergrößerung des Innenraumes eine Verkleinerung des Elektronenraumes entspricht, folgt aus der Tabelle auf S. 729, welche einige Ringverbindungen sowie Halogenderivate enthält.

Die Werte n_1 bezeichnen die Ring-Inkmente bzw. die Innenräume der Halogenatome, welche in der Weise berechnet wurden, daß von dem Quotienten $\frac{M_\alpha}{0.787}$ die unter der Annahme der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs berechnete Gesamtsterenzahl bzw. die Sterenzahl der übrigen Atome abgezogen wurde. Ebenso wurden die Werte n_2 berechnet, welche sich auf die Elektronenräume beziehen. Die Werte v_0-M_α wurden hier durch den mittleren Sterenwert 1.70 (siehe obige Tabelle) dividiert.

¹⁾ Guldberg, Zeitschr. für physikal. Chem. **32**, 116 [1900].

²⁾ Berthelot, Compt. rend. **130**, 713 [1900].

		v_0	M_α	$v_0 - M_\alpha$	n_1	n_2
Benzol	C_6H_6	66.4	25.93	40.47	+ 3.0	— 6.2
Athylbenzol	C_8H_{10}	96.0	35.44	60.56	+ 3.0	— 6.4
Phenol	C_6H_6O	70.3	27.75	42.55	+ 3.3	— 7.0
Anilin	C_6H_7N	72.6	30.27	42.33	+ 4.5	— 9.1
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	82.0	32.35	49.65	+ 5.1	— 6.8
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	78.5	30.90	47.60	+ 3.2	— 7.0
Brombenzol	C_6H_5Br	82.2	33.76	48.44	+ 2.9	— 6.5
Naphthalin	$C_{10}H_8$	102.3	43.9	58.4	+ 2 × 3.9	— 2 × 6.8
Chlor	Cl_2	33.7	11.54	22.16	2 × 7.3	+ 2 × 6.5
Brom	Br_2	39.1	16.91	22.19	2 × 10.7	2 × 6.5
Athylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	62.0	21.08	40.92	2 × 7.4	2 × 6.0
Athylidenbromid	$C_2H_4Br_2$	68.0	27.31	40.69	2 × 11.3	2 × 6.0
Allylchlorid	C_3H_5Cl	59.6	20.32	39.28	1 × 7.8	1 × 6.1
Chloroform	$CHCl_3$	59.4	21.34	38.06	3 × 7.4	3 × 5.8
Chloral	C_2HCl_3O	75.9	26.37	49.53	3 × 7.5	3 × 6.0
Chlorkohlenstoff	CCl_4	72.2	26.44	45.76	4 × 7.4	4 × 5.75
Athylbromid	C_2H_5Br	55.1	18.98	36.12	1 × 11.1	1 × 8.2
Athyljodid	C_2H_5J	60.5	24.09	36.41	1 × 17.6	1 × 8.4
Propyljodid	C_3H_7J	75.0	28.73	46.27	1 × 17.5	1 × 8.2

Die Ringverbindungen zeigen zunächst, daß dem Inkremente der Innenräume ein Dekrement der Elektronenräume entspricht. Charakteristisch ist in dieser Beziehung besonders das Verhalten des Anilins. Da sich übrigens, wie sich weiter unten zeigen wird, Hexamethylen ebenso verhält wie Benzol, so folgt, daß für die Verkleinerung der Elektronenräume nicht die Dreiwertigkeit des Kohlenstoffs, sondern der Ringschluß verantwortlich zu machen ist, wie ich das in früheren Arbeiten bereits hervorgehoben habe.

Sehr bemerkenswert ist ferner das Verhalten der Halogenderivate. Während die Innenräume von Cl:Br:J sich verhalten wie etwa 7:11:17, stehen die Elektronenräume der drei Halogene, — auch für die anderen Temperaturen — im Verhältnis von etwa 6:7:8—9 d. h. die Elektronenräume sind nur wenig verschieden und fast so groß wie die maximalen Wertigkeiten der Halogenatome.

Welches ist nun aber die Ursache der Reziprozität in den Beziehungen der inneren und äußeren Atomräume?

Der Grund ist nicht schwer einzusehen. Dem äußeren Affinitätsdrucke, welcher die Atome verbindet und die Elektronenräume kontrahiert, widersetzt sich offenbar ein vom Innern des Atoms nach außen wirkender Atomdruck, welcher eine Expansion des Atominnern zur Folge hat. Es ist also ein ganz bekanntes Prinzip, welches die Beziehungen der verschiedenen Räume zueinander regelt.

b) Das Volumen bei der kritischen Temperatur.

Die Ergebnisse bei der kritischen Temperatur entsprechen so sehr denjenigen beim absoluten Nullpunkte, daß ich mich hier mit einigen kurzen Bemerkungen begnügen kann.

Der Quotient $\frac{b_k - M_a}{n}$ ist auch hier, wenn man von den in der folgenden Mitteilung besonders zu behandelnden assoziierten Stoffen absieht, eine annähernde Konstante, sofern man in den Halogenverbindungen für Cl = 6, Br = 7 und J = 9 setzt, und ebenso für jeden Ring in Ringverbindungen ein entsprechendes Dekrement abzieht.

Es ist beisp. für die Kohlenwasserstoffe Pentan, Hexan bezw. Octan der betreffende Quotient = 2.44, bezw. 2.40, bezw. 2.48, und ebenso erhalten wir für Hexamethylen und Benzol den Wert 2.48, sofern die Valenzzahl um 6 Einheiten verkleinert wird.

In Bezug auf den Innenraum zeigen bekanntlich Hexamethylen und Benzol charakteristische Unterschiede.

Für die Elemente Schwefel und Selen ergibt sich der Elektronenraum in Steren = 6 bezw. = 7 annähernd im Einklange mit der maximalen Wertigkeit, während die Innenräume sich = 10, bezw. 14 Einheiten ergeben hatten. Auch die Räume zahlreicher anderer Elemente lassen sich berechnen, namentlich wenn man die Valenzzahl an Stelle von v_k in die Gasgleichung $v_k p_k = R T_k$ einführt.

c) Das Volumen beim normalen Siedepunkte.

Für die Elektronenräume gilt hier ganz dasselbe, wie für die bereits besprochenen Temperaturen.

Bemerkenswert, wenn auch wohl nur ein Zufall, ist es, daß die früher von mir berechneten¹⁾ Kovolumina $v_T - b$ selbst für assoziierte Verbindungen fast genau gleich sind den Valenzzahlen. Für Benzol ist auch hier ein entsprechendes Dekrement abzuziehen. Die Werte $v - b$ für Wasser und Quecksilber sind etwas weniger genau.

		n	v—b
i-Pentan	C ₅ H ₁₂	32	30.6
n-Octan	C ₈ H ₁₈	50	51.9
Äthyläther	C ₄ H ₁₀ O	28	27.1
Äthylacetat	C ₄ H ₈ O ₂	28	27.3
Benzol	C ₆ H ₆	24 + 6	24.1
Methylformiat	C ₂ H ₄ O ₂	16	15.1
Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	16	15.8
Methylalkohol	CH ₄ O	10	10.0
Wasser	H ₂ O	4	3.4
Quecksilber	Hg	2	1.5

¹⁾ I. Traube, Ann. d. Phys. [4] 8, 300 [1902].

Es scheint allgemein der Satz gültig zu sein, daß eine Flüssigkeit, gleichgültig ob assoziiert oder nicht assoziiert, dann siedet, wenn die molekularen Kovolumina den Valenzzahlen direkt, die inneren Drucke denselben somit umgekehrt proportional sind.

Beim normalen Siedepunkte ¹⁾ ist selbst für assoziierte Flüssigkeiten angenähert $\frac{v}{v-b} = 3.75$. Daraus folgt, daß das Molekularvolumen beim Siedepunkte das 3.75-fache Produkt der Valenzzahl ist. Wie weit dieses zutrifft, möge die folgende Tabelle zeigen.

In der ersten Spalte finden sich die durch 3.75 dividierte Molekularvolumina, welche der Zusammenstellung in Landolt-Graham-Ottos Lehrbuch entnommen wurden, in der 2. Spalte die Valenzzahlen.

aliphatische Verbindungen		$\frac{v_T}{3.75}$	n
Hexan	C_6H_{14}	37.3	38
Decan	$C_{10}H_{22}$	61.7	62
Octylen	C_8H_{16}	47.3	48
Valerylen	C_5H_8	27.7	28
Allylalkohol	C_3H_6O	19.7	20
Propylalkohol	C_3H_8O	21.7	22
Trimethylcarbinol	$C_4H_{10}O$	27.3	28
Aceton	C_3H_6O	20.6	20
Ameisensäure	CH_2O_2	10.9	10
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	17.0	16
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	22.7	22
Önanthsäure	$C_8H_{16}O_2$	52.7	52
Allylacetat	$C_5H_8O_2$	32.4	32
Äthylformiat	$C_3H_6O_2$	22.6	22
Methylisobutyrat	$C_5H_{10}O_2$	33.8	34
Propylpropionat	$C_6H_{12}O_2$	40.0	40
Octylacetat	$C_9H_{18}O_2$	58.7	58
Acetaldehyd	C_2H_4O	15.0	14
<i>i</i> -Valeraldehyd	$C_5H_{10}O$	31.6	32
Diäthylaxalat	$C_6H_{10}O_4$	44.2	42
Äthyläther	$C_4H_{10}O$	28.2	28
<i>i</i> -Amyläther	$C_{10}H_{22}O$	65.6	64
Äthylamin	$C_5H_{13}N$	17.3	18
Acetonitril	C_2H_3N	14.5	14
Valeronitril	C_5H_9N	31.9	32
Tripropylamin	$C_9H_{21}N$	59.2	60
Triäthylamin	$C_9H_{15}N$	53.4	52

¹⁾ I. Traube, Grundriß d. physikal. Chem. (Enke, Stuttgart 1904), S. 156.

Ringverbindungen		$\frac{vT}{3.75}$	n	Diff.
Benzol	C_6H_6	25.6	30	4.4
Cymol	$C_{10}H_{14}$	49.3	54	4.7
Phenol	C_6H_6O	27.2	32	4.8
Anilin	C_6H_7N	28.3	34	5.7
Benzoesäure	$C_7H_6O_2$	33.8	38	4.2
Benzaldehyd	C_7H_6O	31.6	36	4.4
Phenyläthylen	C_8H_8	34.9	40	5.1
Phenylacetylen	C_8H_6	33.5	38	4.5
Toluolhydrür	C_7H_{14}	37.8	42	4.2
Naphthalin	$C_{10}H_8$	39.3	48	2×4.35
Naphthalinhydrür	$C_{10}H_{14}$	45.6	54	2×4.2
Pyridin	C_5H_5N	23.8	28	4.2
Piperidin	$C_5H_{11}N$	29.0	34	5.0

Man sieht, daß für Ringverbindungen die Valenzzahl nur dann mit dem Quotienten $\frac{v}{3.75}$ übereinstimmt, wenn von ersterer ein Dekrement im Mittel 4.5 Einheiten für jeden Benzol-, Hexamethylen-, Pyridinring abgezogen wird, so daß man, worauf ich schon in früheren Arbeiten mehrfach hingewiesen habe, aus dem Volumen auch bei gewöhnlicher Temperatur die Zahl und zuweilen auch die Qualität der Ringe feststellen kann.

Für die Halogene und Schwefel gilt die Gleichung $v = 3.75 n$, wenn man die annähernd den Maximalvalenzen entsprechenden Werte (siehe oben) einsetzt. Für Phosphor und Arsen ergeben sich aus den Halogenverbindungen u. s. w. die Volumina 7.0, für Antimon der Wert 8.0 und aus den Tetrachloriden von C, Si, Ge, Ti und Sn, ergeben sich für die mit dem Chlor verbundenen Elemente die Volumenzwerte 4, 8, 8, 9, bzw. 11.5, sofern man für Chlor den aus einer großen Anzahl von Verbindungen abgeleiteten Wert = 6 setzt.

d) Das Volumen bei gleicher Temperatur (bei 0°).

Für die Größen b und $b - M_a$ gilt im wesentlichen für eine Temperatur von 0° dasselbe wie für die übrigen Temperaturen, es genügt daher ein Hinweis auf die ausführlichere Abhandlung¹⁾. Von Interesse sind aber in Hinsicht auf die in der folgenden Mitteilung noch besonders zu besprechenden assoziierten Stoffe die Kovolumina $v - b$.

Es wurde bemerkt, daß beim normalen Siedepunkte allgemein für normale wie für assoziierte Verbindungen die molekularen Kovolumina

¹⁾ Vergl. die demnächst in den Ann. d. Phys. erscheinende Abhandlung.

sich verhalten wie die Valenzzahlen. Isomere Verbindungen wie beisp. Äthyläther und Isobutylalkohol oder Äthylacetat und Buttersäure haben hier annähernd gleiches Kovolumen. Da nun aber der Isobutylalkohol wesentlich höher siedet als Äthyläther und ebenso Buttersäure einen höheren Siedepunkt hat als der isomere Ester, so folgt ohne weiteres, daß die assoziierten Stoffe bei 0° d. h. also bei gleicher Temperatur kleinere molekulare Kovolumina haben müssen als die nicht oder weniger assoziierten Stoffe. Welche Bedeutung dieses Ergebnis für die Auffassung der assoziierten Verbindungen hat, soll in der folgenden kurzen Mitteilung gezeigt werden.

Schließlich möchte ich noch darauf hinweisen, daß ich nach den hier festgestellten Beziehungen von Valenz und Volumen aus meinen früheren Arbeiten alle diejenigen Schlüsse ausschalten oder einer Revision unterwerfen muß, welche auf die Anwendung der Koppsschen Methode der Berechnung der Atomvolumina beruhen. Alle anderen Ergebnisse, besonders diejenigen, welche auf der Anwendung der Zustandsgleichung beruhen, behalten dagegen ihre volle Gültigkeit.

Auch die theoretische Bedeutung der früheren Arbeiten über die Molekularrefraktion erfährt hiernach eine ganz wesentliche Einschränkung, da ich die Atomkonstanten Brühls u. a. nicht anerkennen kann. Dies hindert aber nicht, daß man Brühls Methode und Zahlenwerte beisp. für Bestimmung der Zahl der Doppelbindungen nach wie vor ebenso gut benutzen kann, wie meine nach Koppss Methode falsch berechneten Werte der Atomvolumina zur Berechnung von Molekulargewichten u. s. w. Für Konstitutionsbestimmungen u. s. w. kann unter Umständen eine theoretisch nicht haltbare Methode bedeutungsvoll sein, ja, wie in den hier vorliegenden Fällen, bedeutungsvoller als selbst die theoretisch begründete Methode.

Das umfassende Zahlenmaterial von zuverlässigen Refraktionsrechnungen, welche wir den Arbeiten Brühls verdanken, wird natürlich stets seine Bedeutung bewahren.