

160. A. L. von Steiger:

Ein Beitrag zur Summationsmethodik der Molekularrefraktionen, besonders bei aromatischen Kohlenwasserstoffen.

[Aus d. physik.-chem. Abt. d. Chem. Lab. d. Bayer, Akad. d. Wiss. in München.]

(Eingegangen am 1. April 1921.)

Die Molekularrefraktionen der aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden wiederholt im Zusammenhang mit dem Konstitutionsproblem dieser Körper diskutiert. Z. B. erblickt man seit J. W. Brühl¹⁾ in der angenäherten Übereinstimmung der experimentellen²⁾ mit den nach seiner meist angewandten Summationsmethode berechneten Molekularrefraktionswerten³⁾ eine wichtige Stütze für die üblichen peripheren Formeln, nach denen im Benzol 3, im Naphthalin⁴⁾ 5 und im Diphenyl 6 Doppelbindungen vorhanden sind.

In zwei thermochemischen Untersuchungen⁵⁾ wurden neuerdings, gestützt auf die von P. Debye und P. Scherrer⁶⁾ aufgeklärte Struktur des Graphits, Vorstellungen über die aromatische Bindung gewonnen, die den oben kurz skizzierten Resultaten der Refraktometrie zu widersprechen scheinen. Wie sich nun aus dieser Mitteilung ergeben wird, läßt sich der Widerspruch zwischen den Resultaten energetischer und refraktometrischer Methode durch eine von der bisher üblichen abweichende Zerlegung der Molekularrefraktionen beseitigen: Es soll gezeigt werden, daß die experimentellen Werte der Molekularrefraktionen des Benzols, Naphthalins und Di-

¹⁾ Vergl. dazu z. B. F. Henrich, Theorien der organ. Chemie (3. Aufl., Braunschweig 1918), S. 228 ff.

²⁾ Siehe Tabelle 6—8, Spalte 1, ³⁾ Siehe Tabelle 6—8, Spalte 4.

⁴⁾ Erst nach Niederschrift dieser Mitteilung wurde mir die Arbeit von K. v. Auwers und A. Frühling bekannt (A. 422, 192 [1921]). v. Auwers diskutiert auf Grund der Brühlschen Summationsmethode und an Hand der refraktometrischen Daten zahlreicher Naphthalin-Derivate die wichtigsten Naphthalin-Formeln; seine Ergebnisse sprechen für eine »periphere« Naphthalin-Formel, ohne daß bereits eine Entscheidung zugunsten der Auffassung des Naphthalins als eines »unsymmetrischen aromatisch-olefinischen« oder als eines »symmetrischen hydroaromatischen Gebildes« möglich wäre. Die Resultate der thermochemischen Rechnung, die durch die folgenden Ausführungen gestützt werden, gestatteten die Wahl einer symmetrischen Formel (siehe B. 53, 1766, Fig. 3 [1920]), welche — was ihre Aussagen über das Vorhandensein freier Valenzkräfte an den einzelnen C-Atomen anlangt — mit den in den Naphthalin-Symbolen von v. Auwers (l. c. S. 218) niedergelegten Anschauungen gut zu vereinbaren ist.

⁵⁾ B. 53, 666, 1766 [1920]. ⁶⁾ Phys. Ztschr. 18, 291 [1917].

phenyls¹⁾ sich mit befriedigender Genauigkeit zueinander in Beziehung bringen lassen auf Grund der bei den thermochemischen Berechnungen benutzten Annahme, daß alle (C—C)-Bindungen und alle (C—H)-Bindungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen untereinander gleich, von den aliphatischen jedoch verschieden sind²⁾).

Diese Zerlegungsweise steht im Gegensatz zu den Voraussetzungen der Brühlschen Methode, nach welcher dem H-Atom, wie auch dem C-Atom in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen je ein konstanter Atomrefraktionswert zukommt und der doppelten Bindung ein bestimmter Refraktionswert $\overline{\quad}$ entspricht, der als »Inkrement für die doppelte Bindung« bezeichnet wird und den Charakter einer Korrektur besitzt. Diese Summationsmethode ist aber schon deshalb nicht ganz befriedigend, weil sie Werte ergibt, die nur angenähert mit dem Experiment übereinstimmen (vergl. die Spalten 4 mit den Spalten 1 in den Tabellen 6—8); außerdem enthält sie eine Verquickung von atomaren und konstitutiven Einflüssen, die, wie sogleich gezeigt wird, gerade beim Kohlenstoff und Wasserstoff physikalisch schwerlich berechtigt sein dürfte.

1. Zerlegung in Atomrefraktionen.

Es war daher zunächst zu prüfen, ob sich die Molekularrefraktionen aromatischer Kohlenwasserstoffe nicht ebenso gut wie die der aliphatischen mit Hilfe rein atomarer Konstanten summieren lassen; natürlich muß man dann für das aromatisch gebundene H-Atom und den aromatischen Kohlenstoff eigene Atomrefraktionswerte: H_{ar} und C_{ar} annehmen, die von den gebräuchlichen Roth-Eisenlohrschen Atomrefraktionswerten des H- und C-Atoms verschieden sind; da letztere aus den Refraktionswerten aliphatischer Molekeln und Alkylgruppen berechnet wurden, sind sie später als H_{al} und C_{al} angeführt.

Dieser Prüfung sollen die M_{α} -, M_{β} - und M_{γ} -Werte für das Benzol, Naphthalin und Diphenyl unterzogen werden; da weiter unten die Resultate der Rechnung in der aromatischen Reihe mit dem Ergebnis analoger Rechnung in der aliphatischen Reihe verglichen werden, sind auch die M_{α} -, M_{β} - und M_{γ} -Werte des normalen Pentans, Hexans, Octans und Decans in die Untersuchung mit einbezogen

¹⁾ Mit den Molekularrefraktionen des Anthracens und des Phenanthrens, für die noch keine ganz einwandfreien Werte existieren, wird sich eine weitere Untersuchung befassen. Aus den aromatischen Konstanten der Tab. 13 (s. u.) berechnen sich folgende Werte: $M_{\alpha} = 60.72$, $M_{\beta} = 63.30$ und $M_{\gamma} = 65.06$.

²⁾ Vergl. Fußnote 1 S. 390.

worden, obwohl für sie auf etwas anderem Wege seit langem eine gut erfüllte Additivität aus Atomkonstanten nachgewiesen ist.

Die Molekularrefraktionen der aliphatischen Kohlenwasserstoffe für die H_{α} -, H_{β} - und H_{γ} -Linie des H-Spektrums sind der kritischen Zusammenstellung von W. Roth in Landoldt-Börnsteins Tabellen entnommen. Für die Berechnung der Molekularrefraktionswerte des Benzols wurden die Messungsergebnisse der Brechungs-Indices und Dichte von W. H. Perkin sen.¹⁾ benutzt ($n_{H_{\alpha}} = 1.50381$, $n_{H_{\beta}} = 1.52086$, $n_{H_{\gamma}} = 1.53154$ bei 8.5° und $d_4^{8.5} = 0.89137$). Ebenfalls von Perkin sen.²⁾ stammen die Brechungs-Indices des Diphenyls ($n_{H_{\alpha}} = 1.56841$, $n_{H_{\beta}} = 1.59441$, $n_{H_{\gamma}} = 1.61158$ bei 99°), die des Naphthalins ($n_{H_{\alpha}} = 1.57375$, $n_{H_{\beta}} = 1.60028$, $n_{H_{\gamma}} = 1.62217$ bei 85°) sind von A. Chilesotti³⁾ an einem sorgfältig gereinigten Präparat gemessen. Im Falle des Naphthalins und Diphenyls wurde besonderes Gewicht auf die Zuverlässigkeit der Dichtewerte gelegt, da in der Dichtebestimmung der bei den relativ hohen Temperaturen von 85° und 99° geschmolzenen Substanzen die Hauptfehlerquellen für die gefundenen Molekularrefraktionswerte zu suchen sein dürften; es wurden daher in beiden Fällen Dichtewerte für die Berechnung verwendet, die sich als Mittelwert aus je einer Perkin'schen Messung⁴⁾ und dem Werte ergaben, der sich für die gleiche Temperatur aus den R. Schiff'schen Interpolationsformeln⁵⁾ für die Dichte des Naphthalins, bezw. Diphenyls berechnet. Die so erhaltenen Werte sind aus der folgenden kleinen Zusammenstellung zu entnehmen:

$$\begin{array}{l} \text{Diphenyl: } d_4^{99} = 0.97165 \text{ (Perkin)} \\ \quad \quad \quad d_4^{99} = 0.97245 \text{ (Schiff)} \\ \text{Naphthalin: } d_4^{85} = 0.97543 \text{ (Perkin)} \\ \quad \quad \quad d_4^{85} = 0.97491 \text{ (Schiff)} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Diphenyl: } \\ \text{Naphthalin: } \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{Mittelwert: } 0.9720, \\ \\ \text{Mittelwert: } 0.9752. \end{array}$$

Tabelle 1.

	1	2	3
	Summationsgleichungen aus Atomkonstanten	Summationsgleichungen aus Bindungskonstanten	Additivitätsbedingungen
Pentan. . . .	$5C_{al} + 12H_{al} = P$	$4(C-C)_{al} + 12(C-H)_{al} = P$	$P = \frac{3H - O}{3}$
Hexan. . . .	$6C_{al} + 14H_{al} = H$	$5(C-C)_{al} + 14(C-H)_{al} = H$	$H = \frac{2P + O}{3}$
Octan. . . .	$8C_{al} + 18H_{al} = O$	$7(C-C)_{al} + 18(C-H)_{al} = O$	$O = 3H - 2P$
Decan. . . .	$10C_{al} + 22H_{al} = D$	$9(C-C)_{al} + 22(C-H)_{al} = D$	$D_1 = 2O - H$ $D_2 = 5H - 4P$ $D_3 = \frac{5O - 2P}{3}$

Fußnoten s. nächste Seite.

Tabelle 2.

	1	2	3
	Summationsgleichungen aus Atomkonstanten	Summationsgleichungen aus Bindungskonstanten	Additivitätsbedingungen
Benzol. . . .	$6C_{ar} + 6H_{ar} = A$	$6(C-C)_{ar} + 6(C-H)_{ar} = A$	$A = 3(B - C)$
Diphenyl . .	$12C_{ar} + 10H_{ar} = B$	$13(C-C)_{ar} + 10(C-H)_{ar} = B$	$B = C + \frac{A}{3}$
Naphthalin .	$10C_{ar} + 8H_{ar} = C$	$11(C-C)_{ar} + 8(C-H)_{ar} = C$	$C = B - \frac{A}{3}$

Tabelle 3. M_{α} -Werte der aliphatischen Kohlenwasserstoffe.

1	2	3	
Experimentelle Werte	Auf Grund der Beziehungen der Tabelle 1 Spalte 3 umgerechnete Werte	Aus Konstanten summierte Werte	
		I. Aus Atomkonstanten $H_{al} = 1.092$ $C_{al} = 2.413$	II. Aus Bindungskonstanten $(C-H)_{al} = 1.695$ $(C-C)_{al} = 1.207$
P = 25.27	25.11	25.17	
H = 29.74	29.79	29.77	
O = 38.99	38.68	38.96	
D = 48.28	$D_1 = 48.24$ $D_2 = 47.62$ $D_3 = 48.14$	49.15	

Tabelle 4. M_{β} -Werte.

1	2	3	
Experimentelle Werte	Auf Grund der Beziehungen der Tabelle 1 Spalte 3 umgerechnete Werte	Aus Konstanten summierte Werte	
		I. Aus Atomkonstanten $H_{al} = 1.115$ $C_{al} = 2.438$	II. Aus Bindungskonstanten $(C-H)_{al} = 1.725$ $(C-C)_{al} = 1.219$
P = 25.52	25.49	25.57 (25.58)	
H = 30.19	30.22	30.24 (30.25)	
O = 39.60	39.53	39.57 (39.58)	
D = 49.03	$D_1 = 49.01$ $D_2 = 48.87$ $D_3 = 48.99$	48.91 (48.92)	

1) Soc. 77, 267 [1900].

2) Soc. 69, 1230 [1896].

3) G. 30, I 150 [1900]. Aus den Messungen von Chilesotti am Benzol berechnen sich für 20.5° folgende Molekularrefraktionen: $M_{\alpha} = 25.93$, $M_{\beta} = 26.62$, $M_{\gamma} = 27.10$, die mit den Perkinschen Werten (s. Tabelle 6-8, Spalte 1) in bester Übereinstimmung stehen.

4) Soc. 69, 1195 [1896].

5) R. Schiff, A. 223, 262 [1884].

6) Aus $d_{35}^{85} = 1.0070$ für Naphthalin und $d_4^{85} = 0.96865$ für Wasser berechnet.

Tabelle 5. M_7 -Werte.

1	2	3	
Experimentelle Werte	Auf Grund der Beziehungen der Tabelle 1 Spalte 3 umgerechnete Werte	Aus Konstanten summierte Werte	
		I. Aus Atomkonstanten $H_{al} = 1.122$ $C_{al} = 2.466$	II. Aus Bindungskonstanten $(C-H)_{al} = 1.738$ $(C-C)_{al} = 1.233$
P = 25.74	25.72	25.79	
H = 30.45	30.48	30.50	
O = 39.94	39.88	39.92	
D = 49.44	$D_1 = 49.44$ $D_2 = 49.30$ $D_3 = 49.42$	49.34	

Tabelle 6. M_a -Werte für die aromatischen Kohlenwasserstoffe.

1	2	3	4
Experimentelle Werte	Auf Grund der Beziehungen der Tabelle 2 Spalte 3 umgerechnete Werte	Aus Bindungskonstanten summierte Werte ¹⁾	Nach Brühl summierte Werte ²⁾
		$(C-H)_{ar} = 1.40$ $(C-C)_{ar} = 2.92$	
A = 25.93	25.74	25.92	26.09
B = 51.91	51.97	51.96	49.99
C = 43.33	43.27	43.37	41.30

Tabelle 7. M_3 -Werte.

1	2	3	4
Experimentelle Werte	Auf Grund der Beziehungen der Tabelle 2 Spalte 3 umgerechnete Werte	Aus Bindungskonstanten summierte Werte	Nach Brühl summierte Werte
		$(C-H)_{ar} = 1.99$ $(C-C)_{ar} = 3.15$	
A = 26.67	26.64	26.64	26.79
B = 53.84	53.85	53.85	51.35
C = 44.96	44.95	44.97	42.42

¹⁾ Die gleichen Werte erhält man bei der Summation mit den aromatischen Atomkonstanten (s. Seite 1387).

²⁾ Die Summation erfolgt entweder aus den bekannten Roth-Eisenlohrschen Konstanten für H_{al} , C_{al} , $\overline{C-C}$ oder aus den Bindungskonstanten $(C-C)_{al}$, $(C-H)_{al}$, $(C=C)$ der Tabelle 9.

Tabelle 8. M_γ -Werte.

1	2	3	4
Experimentelle Werte	Auf Grund der Beziehungen der Tabelle 2 Spalte 3 umgerechnete Werte	Aus Bindungskonstanten summierte Werte $(C-H)_{ar} = 1.21$ $(C-C)_{ar} = 3.31$	Nach Brühl summierte Werte
A = 27.13	26.43	27.12	27.21
B = 55.09	55.32	55.13	52.17
C = 46.28	46.05	46.09	43.10

Die experimentellen Molekularrefraktionen¹⁾ sind in den Spalten 1 der Tabellen 3—8 enthalten.

Die Spalte 1 der Tabelle 1 enthält die bekannten Summationsgleichungen für die aliphatischen Kohlenwasserstoffe, die Spalte 1 der Tabelle 2 die analogen Gleichungen aus H_{ar} und C_{ar} für das Benzol, Naphthalin und Diphenyl.

Aus je 3 Gleichungen der Spalten 1 lassen sich die in den Spalten 3 der Tabelle 1—2 angegebenen Beziehungen gewinnen, und durch Einsetzen je zweier experimenteller Werte in diese Gleichungen kann die Molekularrefraktion eines dritten Körpers berechnet werden. Die so gewonnenen Werte sind in den Spalten 2 der Tabellen 3—8 angegeben und sollen mit den experimentellen Werten verglichen werden. Wie sich aus der Form der Beziehungen erkennen läßt, ist beim berechneten Wert eine Summation²⁾ experimenteller Fehler oder vorhandener Abweichungen von der strengen Additivität möglich, und es muß daher die Übereinstimmung der berechneten Werte mit den nebenstehenden experimentellen Werten der Spalten 1 im großen und ganzen als recht befriedigend bezeichnet werden. Dieses Ergebnis war für die aliphatischen Kohlenwasserstoffe von vornherein zu erwarten, da ihr additiver Charakter bekannt ist. Von Wichtigkeit erscheinen dagegen die Resultate der Rechnung mit den Molekularrefraktionen der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Aus dem Vergleich der Abweichungen der Werte in den Spalten 1 von denen der Spalten 2 in den Tabellen 3—5 mit den entsprechenden Abweichungen in den Tabellen 6—8 ergibt sich die Feststellung, daß man bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen rein rechnerisch von einer ebenso exakt erfüllten Additivität aus

¹⁾ Über die Fehlergrenzen der experimentellen Werte s. J. Brühl, B. 25, 1955 [1892] und F. Eisenlohr, Spektrochemie organ. Verbindungen (Stuttgart 1912), S. 25.

²⁾ Dasselbe gilt für die Beziehungen der Tabellen 9—12.

eigenen Atomkonstanten sprechen kann wie bei den aliphatischen.

Die Zahlenwerte der aliphatischen Atomrefraktionen H_{al} und C_{al} sind bekannt, die der aromatischen Atomkonstanten lassen sich aus je zwei experimentellen Molekularrefraktionen ermitteln, wie die beiden folgenden Zusammenstellungen zeigen:

Tabelle 9. Berechnung von H_{ar} .

	$A - \frac{B}{2}$	$\frac{5B - 6C}{2}$	$\frac{5A - 3C}{6}$
H_{ar} für H_{α} . .	-0.03	-0.21	-0.06
H_{ar} für H_{β} . .	-0.25	-0.28	-0.25
H_{ar} für H_{γ} . .	-0.42	-1.11	-0.53

Tabelle 10. Berechnung von C_{ar} .

	$\frac{3B - 5A}{6}$	$\frac{5C - 4B}{2}$	$\frac{3C - 4A}{6}$
C_{ar} für H_{α} . .	+4.35	+4.38	+4.51
C_{ar} für H_{β} . .	+4.70	+4.70	+4.72
C_{ar} für H_{γ} . .	+4.94	+5.05	+5.52

Mittels der Werte¹⁾ H_{ar} : -0.06 für H_{α} , -0.28 für H_{β} und -0.44 für H_{γ} und C_{ar} : +4.38 für H_{α} , +4.72 für H_{β} und +4.96 für H_{γ} , die innerhalb der äußersten Grenzen der aus begreiflichen Gründen schwankenden Werte der obigen Tabellen 9-10 liegen, lassen sich die in den Spalten 3 der Tabellen 6-8 aus Bindungskonstanten berechneten Werte ebenfalls durch Summation erhalten (s. weiter unten).

Nun zeigt Tabelle 9, daß für H_{ar} durchweg negative Werte sich ergeben; einem negativen Atomrefraktionswert dürfte aber schwerlich eine physikalische Bedeutung zukommen.

Die konsequente Durchführung der Zerlegung der Molekularrefraktionen in Atomrefraktionen führt also bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen zu einem physikalisch unbefriedigenden Resultat, das uns veranlaßt, eine zweite Summationsmöglichkeit zu behandeln. Man kann nämlich — anstatt wie bisher den einzelnen Atomen — den einzelnen Bindungen zwischen den Atomen bestimmte Retraktionskonstanten zuordnen, die als

¹⁾ Die hier angegebenen Werte der Atomrefraktionen sind mit den später benutzten Werten der Bindungsrefraktionen durch folgende Beziehungen verknüpft: $C_{ar} = \frac{2}{3} (C - C)_{ar}$ und $H_{ar} = (C - H)_{ar} - \frac{1}{3} C_{ar}$; vergl. Fußnote 4, S. 1388.

Bindungsrefraktionskonstanten der betreffenden Bindungen zu bezeichnen sind. Eine solche Zerlegung der Molekularrefraktionen entspricht der Thomsonschen Zerlegung der Verbrennungswärmen¹⁾.

2. Zerlegung in Bindungsrefraktionen.

Die Zerlegung der Molekularrefraktionen der Kohlenwasserstoffe nach Bindungen wird den neueren Vorstellungen über den Atom- und Molekülbau besser als die bisherige gerecht: es müssen enge Beziehungen zwischen der Lichtbrechung und den Bindungen im Kohlenwasserstoff-Molekül bestehen, da sich einerseits die optischen Eigenschaften der Atome ganz allgemein als »auf der Anzahl und Anordnung der äußeren Valenz-Elektronen«²⁾ beruhend erweisen, andererseits die Valenz-Elektronen der einzelnen Atome im Kohlenwasserstoff-Molekül den Bindungen zwischen den Atomen zugeordnet werden dürfen.

In diesem Zusammenhange ist die von I. Traube³⁾ ermittelte Regel bemerkenswert, daß der Quotient aus der Molekularrefraktion und der Summe der Valenzen aller im Molekül gebundenen Atome in zahlreichen Fällen angenähert konstant ist.

Bezeichnet man den Bindungsrefraktionswert der aliphatischen (C—C)-Bindungen mit $(C-C)_{al}$, den der aliphatischen (C—H)-Bindungen mit $(C-H)_{al}$, die entsprechenden aromatischen Werte mit $(C-C)_{ar}$ und $(C-H)_{ar}$, so ergeben sich für die untersuchten Kohlenwasserstoffe die in den Tabellen 1 und 2 unter Spalte 2 aufgenommenen Summationsgleichungen, die ebenfalls die Beziehungen⁴⁾ der Spalten 3 erfüllen. Da diese Beziehungen,

¹⁾ Nach Abschluß dieser Untersuchung wurde mir eine Arbeit von W. Swientoslawski (Am. Soc. 42, 1945, Oktober 1920 und C. 1921, I 804) zugänglich, in der eine Zerlegung der Molekularrefraktionen aliphatischer Körper in Bindungskonstanten in Aussicht gestellt wird und in der die weiter unten angegebenen Beziehungen zwischen den aliphatischen Atom- und Bindungskonstanten bereits enthalten sind.

²⁾ Dasselbe gilt z. B. von den Atom- und Molekül-Volumina und magnetischen Suszeptibilitäten, vergl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien (Braunschweig 1919), S. 112.

³⁾ Eine Zusammenfassung seiner hierher gehörenden Arbeiten gibt I. Traube in der Phys. Ztschr. 21, 592 [1920]

⁴⁾ Vergl. die identischen Beziehungen in der Umrechnungstabelle der Verbrennungswärmen, B. 53, 673 [1920]. Diese Beziehungen sind als Bedingungen einer Additivität entweder aus Atomkonstanten oder aus Bindungskonstanten zu betrachten. Die experimentellen Daten der Kohlenwasserstoffe lassen sich also mit gleicher Genauigkeit durch die beiden Summationsmethoden darstellen. Ebenso wie oben läßt sich auch für sonstige organische Substanzen ein analoger Nachweis erbringen. Was die Konstatierung von Exaltationen und Depressionen anlangt sind also die Zerlegungsmethoden nach Bindungen und nach Atomen einander gleichwertig.

wie im Abschnitt 1 gezeigt wurde, mit den experimentellen Werten in Einklang stehen, ist vom rechnerischen Standpunkte aus die Art der vorgenommenen Zerlegung jedenfalls zulässig.

Die Bindungsrefraktionswerte für die aliphatischen Kohlenwasserstoffe sind durch einfache, ohne weiteres zu ermittelnde Beziehungen mit den Atomrefraktionswerten verknüpft:

$$(C-H)_{al} = \frac{1}{4} C_{al} + H_{al}$$

und
$$(C-C)_{al} = \frac{1}{2} C_{al}.$$

Die den Roth-Eisenlohrschen Werten für C_{al} und H_{al} entsprechenden Werte $(C-C)_{al}$ und $(C-H)_{al}$ sind in der Tabelle 13 angegeben.

Die Berechnung der $(C-C)_{ar}$ - und $(C-H)_{ar}$ -Werte ist aus den folgenden Zusammenstellungen zu entnehmen; aus denselben Gründen wie die obigen aromatischen Atomkonstanten weisen auch die Bindungskonstanten gewisse Schwankungen auf.

Tabelle 11. Berechnung von $(C-C)_{ar}$.

	$\frac{3B-5A}{9}$	$\frac{3C-4A}{9}$	$\frac{5C-4B}{3}$
$(C-C)_{ar}$ für H_{α}	2.90	2.92	3.00
$(C-C)_{ar}$ für H_{β}	3.13	3.13	3.15
$(C-C)_{ar}$ für H_{γ}	3.29	3.37	3.68

Tabelle 12. Berechnung von $(C-H)_{ar}$.

	$\frac{13A-6B}{18}$	$\frac{11A-6C}{18}$	$\frac{11B-13C}{6}$
$(C-H)_{ar}$ für H_{α}	1.43	1.41	1.29
$(C-H)_{ar}$ für H_{β}	1.31	1.31	1.13
$(C-H)_{ar}$ für H_{γ}	1.23	1.15	0.73

In der folgenden Tabelle sind u. a. die zur Summation der Molekularrefractionen der reinaromatischen Ringkohlenwasserstoffe benutzten Bindungsrefractionen zusammengestellt, die alle positives Vorzeichen besitzen und die innerhalb der durch die Bindungsrefraktionswerte der Tabellen 11-12 gegebenen Grenzen liegen.

Tabelle 13. Bindungsrefractionen.

	für H_{α}	H_{β}	H_{γ}
$(C-H)_{al}$	1.695	1.725	1.738
$(C-C)_{al}$	1.207	1.219	1.233
$(C-H)_{ar}$	1.40	1.29	1.21
$(C-C)_{ar}$	2.92	3.15	3.31
$(C=C)$	4.099	4.262	4.359
$(C\equiv C)$	5.947	6.163	6.237

Die Übereinstimmung der aus Bindungskonstanten summierten Werte (Tabellen 6—8, Spalten 3) der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit den experimentellen Werten ist im großen und ganzen recht befriedigend. Vom Standpunkt der refraktometrischen Methode läßt sich also gegen die von uns benutzte bereits thermochemisch gestützte Voraussetzung, daß alle (C—C)- und alle (C—H)-Bindungen in den aromatischen Kohlenwasserstoffen untereinander als gleich, von den aliphatischen Bindungen aber als verschieden betrachtet werden können, kein Einwand erheben¹⁾.

Die Werte für (C=C) und (C≡C), die zur Vervollständigung der Tabelle 13 mit aufgenommen sind, berechnen sich aus den Beziehungen:

$$(C=C) = C_{al} + \overset{=}{|} \text{ und } (C\equiv C) = \frac{3}{2} C_{al} + \overset{\equiv}{|},$$

wenn man den Refraktionswert der (C—H)-Bindungen in olefinischen und diolefinischen Kohlenwasserstoffen, wie es auch bei thermochemischen Rechnungen üblich ist, rechnerisch gleich (C—H)_{al} setzt und die Roth-Eisenlohrschen Werte für C_{al}, $\overset{=}{|}$ und $\overset{\equiv}{|}$ benutzt.

3. Refraktion des Kohlenstoffs im Diamanten.

Von K. Fajans²⁾ wurde nachgewiesen, daß die Bildungsenergien der (C—C)-Bindungen im Diamanten und in den aliphatischen Kohlenwasserstoffen nahezu gleich sind; die Gleichartigkeit dieser Bindungen wird ebenfalls durch die refraktometrischen Daten, wenn auch nur in erster Annäherung, bestätigt. Aus dem Dichtewert des Diamanten³⁾: $d_4^{18} = 3.514$ und seinen optischen Daten⁴⁾ ($n_{H\alpha} = 2.41000$ und $n_{H\beta} = 2.43539$) ergeben sich für die H_α-Linie ein Bindungsrefraktionswert: (C—C)_{Diamant} = 1.050 und für die H_β Linie ein solcher: (C—C)_{Diamant} = 1.062, wobei C_{Diamant} = 2(C—C)_{Diamant} zu setzen ist⁵⁾. Die nahe Zusammengehörigkeit der (C—C)_{Diamant}- und (C—C)_{al}-Werte (siehe

¹⁾ Die Annahme lauter vollkommen gleicher (C—C)- und (C—H)-Bindungen in den betrachteten aromatischen Kohlenwasserstoffen trägt den tatsächlich vorhandenen Verschiedenheiten der einzelnen Bindungen nicht Rechnung. Es sei hierzu auf das für die energetischen Bindungswerte formulierte Verteilungsprinzip hingewiesen (B. 53, 1766 [1920]), das möglicherweise auch auf die Bindungsrefraktionswerte übertragbar ist.

²⁾ B. 53, 634 [1920].

³⁾ E. Cohen und J. Olive jr., Ph. Ch. 71, 391 [1910].

⁴⁾ Siehe Tabellen von Landolt-Börnstein, S 975.

⁵⁾ Vergl. M. Padoa, R. A. L. [5] 27, II 327 [1918]; K. Fajans, Ztschr. f. Phys. 1, 101 [1920] und B. 53, 643 [1920].

Tabelle 13) ist beim Vergleich beider mit den entsprechenden $(C-C)_{ar}$ -Werten von der Größenordnung 3 evident, doch macht sich die z. B. bei den Isomeren zu konstatierende größere konstitutive Empfindlichkeit der refraktrometrischen Daten vor den energetischen Daten allem Anschein nach auch hier bemerkbar; denn der Unterschied zwischen den refraktometrischen Bindungskonstanten ($\infty 20\%$) ist größer als der zwischen den energetischen Bindungswerten ($\infty 6\%$)¹⁾.

Es ist noch auf Folgendes hinzuweisen: Während mit abnehmender Wellenlänge die Werte für die $(C-C)$ - und die $(C-H)$ -Bindungen bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen und für die $(C-C)$ -Bindung im Diamant steigen, nehmen bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen die Werte der $(C-H)$ -Bindung ab, die der $(C-C)$ -Bindung zu, ohne daß für dieses Verhalten zurzeit eine eindeutige Erklärung gegeben werden könnte.

Ist die theoretische Zuordnung²⁾ je eines Valenz-Elektrons des mit H oder C verbundenen C-Atoms an seine Bindungen gerechtfertigt, so stellen die Refraktionswerte der aliphatischen $(C-H)$ - und $(C-C)$ -Bindung und der $(C-C)$ -Bindung im Diamant je die Refraktionswerte der beiden Bindungselektronen dieser Bindungen dar. Für die aromatischen Kohlenwasserstoffe ist die Herstellung eines solchen Zusammenhanges nicht ohne weiteres erlaubt, da bei den bisherigen Betrachtungen die Existenz einer freien vierten Valenz des aromatischen C-Atoms, der ein »freies viertes Elektron« entsprechen dürfte, nicht berücksichtigt wurde. Besitzt dieses freie Elektron einen Refraktionswert E, so gehen die Gleichungen der Tabelle 2, Spalte 2 über in folgende Gleichungen, in denen $(C-H)'_{ar}$ und $(C-C)'_{ar}$ die Refraktionswerte bedeuten, die die Bindungselektronen der aromatischen $(C-H)$ - und $(C-C)$ -Bindung besitzen:

$$A = 6(C-H)'_{ar} + 6(C-C)'_{ar} + 6E.$$

$$B = 10(C-H)'_{ar} + 13(C-C)'_{ar} + 12E$$

$$C = 8(C-H)'_{ar} + 11(C-C)'_{ar} + 10E.$$

Diese Gleichungen erfüllen ebenfalls die Additivitätsbedingungen der Tabelle 2, Spalte 3. Wie sich leicht zeigen läßt, bestehen die Beziehungen:

$$(C-H)_{ar} = (C-H)'_{ar} + \frac{1}{3}E$$

$$(C-C)_{ar} = (C-C)'_{ar} + \frac{2}{3}E.$$

Die Werte der Tabelle 13 fallen also mit den Refraktionswerten der Bindungselektronen nur dann zusammen, falls $E = 0$ ist, was unwahrscheinlich ist.

¹⁾ Siehe K. Fajans, l. c. S. 654.

²⁾ S. hierzu besonders: N. Bohr, Phil. Mag. **26**, 857 [1913]; P. Debye u. P. Scherrer, Phys. Ztschr. **19**, 474 [1918]; Mc. Cleland, Phil. Mag. **30**, 665 [1917]; O. Coster, Proc. Amsterdam **22**, Nr. 6 [1920]; H. Thirring, Z. f. Physik **4**, 12 ff. [1921]; A. Landé *ibid.* S. 410.

Bei den Molekularrefraktionen substituierter Kohlenwasserstoffe, deren Substituent nach den modernen Vorstellungen¹⁾ über den Atombau eine aus mehreren Elektronen zusammengesetzte Elektronenhülle besitzt, wie es z. B. für die Atome der Halogene angenommen wird, ist einstweilen eine Zerlegung nach Bindungen physikalisch nicht ohne weiteres zu rechtfertigen. Denn es umfaßt z. B. die rechnerisch leicht zu ermittelnde »Bindungskonstante« oder (C-Halogen)-Bindung die Refraktionswerte des an der Bindung beteiligten C-Valenz-Elektrons und der gesamten Elektronen der äußeren Elektronenhülle des Halogenatoms, so daß die Auffassung dieser »Bindungskonstante« als Refraktionswert der (C-Halogen)-Bindung unstatthaft ist. Es sei deshalb hier nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen, daß einer Zerlegung nach Bindungen nur für solche Fälle ein einfacher physikalischer Sinn zukommen dürfte, in denen wie oben bei den Kohlenwasserstoffen die Valenz-Elektronen der gebundenen Atome in einfacher Weise den Bindungen im Molekül zugeordnet werden können.

4. Spektrochemischer Hinweis auf den Graphit-Kohlenstoff-Charakter der olefinischen C-Atome.

Durch die Werte $3(C-C)_{al}$, $6(C-H)_{al}$ und $3(C=C)$ der Tabelle 13 lassen sich natürlich die Molekularrefraktionen des Benzols auf Grund der Kekulé'schen Benzolformel in vollständiger Analogie mit der Brühlschen Methode²⁾ und mit derselben Genauigkeit wie durch die Werte: $6C_{al}$, $6H_{al}$ und $3\overset{\equiv}{C}$ darstellen (s. Tabellen 6—8, Spalten 4).

Der Wert: $(C=C) - (C-C)_{al}$ ist als Summe der Änderungen aller Bindungsrefraktionen des ungesättigten Moleküls relativ zu den Refraktionsverhältnissen in dem Bruchstück des gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffes von gleicher C- und H-Atomzahl aufzufassen; diese Änderungen werden durch den Übergang eines Paares aliphatischer C-Atome in ein Paar olefinischer C-Atome oder in ein Paar Benzol-C-Atome hervorgerufen. Der Sinn dieser Änderungen im Werte der einzelnen Bindungskonstanten ergibt sich im Falle des Benzols ohne weiteres beim Vergleich der in Tabelle 13 angeführten aromatischen Bindungskonstanten mit den entsprechenden aliphatischen Konstanten.

Der Umstand, daß die von der Untersuchung der olefinischen Kohlenwasserstoffe ausgehende Brühlsche Summation befriedigende

¹⁾ Siehe z. B. W. Kossel, Ann. d. Physik **49**, 229 [1916]; A. Sommerfeld, l. c.

²⁾ Es sei darauf hingewiesen, daß eine der Brühlschen Summation der Molekularrefraktionen entsprechend Summierung der Verbrennungswärme des Benzols versagt: die Abweichung von dem experimentellen Wert ist wesentlich größer als bei den Molekularrefraktionen (vergl. die Benzolwerte der Spalten 4 mit denen der Spalten 1 in Tab. 6—8). S. z. B. W. Nernst, Theoretische Chemie (7. Aufl. Stuttgart), Seite 350.

Benzolwerte liefert, legt den Schluß nahe auf gleichartigen Charakter der ungesättigten C-Atome in olefinischen Körpern und der aromatischen C-Atome vom Graphittypus; auch die olefinischen C-Atome müßten also eine freie vierte Valenz niederer Größenordnung besitzen.

Abschließend sei als Hauptergebnis dieser Mitteilung hervorgehoben, daß die hier nachgewiesene Summationsmöglichkeit der Molekularrefraktionen aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Bindungskonstanten mit den auf Grund der Verbrennungsdaten gewonnenen Anschauungen¹⁾ im besten Einklang steht.

Hrn. Prof. Dr. K. Fajans möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank für die Förderung aussprechen, die er dieser Untersuchung zu Teil werden ließ.

161. B. Homolka:

Über die Einwirkung von Alkalien auf Glyoxal.

(Eingegangen am 14. Februar 1921.)

Während das Glyoxal unter der Einwirkung von Ätzalkalien die bekannte Veränderung der Aldehyde erleidet, d. h. unter gleichzeitiger Oxydation der einen und Reduktion der anderen Aldehydgruppe Glykolsäure liefert²⁾, führt die Einwirkung von kohlen-sauren Alkalien zu einem bemerkenswerten und völlig unerwarteten Resultat.

Versetzt man eine wäßrige Lösung von Glyoxal oder besser eine solche seiner Natriumbisulfit-Verbindung mit Sodalösung im Überschuß, so nimmt die vorerst noch farblose Lösung bereits in der Kälte, rasch beim Erwärmen, den Charakter einer Küpe an, d. h. sie färbt sich unter der Einwirkung des Luft-Sauerstoffes tief gelb und scheidet alsbald einen unlöslichen bezw. sehr schwer löslichen Körper in Gestalt blauschwarzer Krystalle mit grünem Metallglanz ab. Derselbe konnte unschwer als das Dinatriumsalz des Tetraoxy-*p*-benzochinons identifiziert werden, also eines Körpers aus der Reihe der sog. »Kalium-Kohlenoxyd-Verbindungen«, zum ersten Male dargestellt und analysiert von Lerch³⁾ 1862 und als »Bihydrocarboxylsäure« beschrieben, hierauf 23 Jahre später seiner Konstitution nach bestimmt und synthetisiert von Nietzki und Benckiser⁴⁾.

Die Identität des so gewonnenen Tetraoxychinons mit dem nach Nietzki und Benckiser hergestellten wurde durch die Analyse des

¹⁾ Siehe loc. cit.

²⁾ Meyer-Jacobson, Lehrbuch, II. Aufl., 1. Bd., 2. Tl. S. 816.

³⁾ Lerch, A. 124, 20—42.

⁴⁾ B. 18, 507, 1837 [1885].