

**41. K. Fajans und C. A. Knorr:
Atomtheoretische Deutung der Refraktionsdaten organischer
Verbindungen^{1) 2)}.**

[Aus d. Phys.-chem. Abtlg. d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss. in München.]
(Eingegangen am 28. November 1925.)

I. Einleitung.

Die Molrefraktion organischer Verbindungen ist dank der grundlegenden Arbeiten von J. H. Gladstone, H. Landolt, J. W. Brühl, O. Wallach, K. v. Auwers, J. F. Eykman, F. Eisenlohr und anderen von großer praktischer Bedeutung für die Konstitutionsforschung geworden.

Der theoretische Sinn der aus den experimentell bestimmten Molrefraktionen errechneten Atomrefraktionen ist aber fast noch ganz ungeklärt geblieben. Wie ist z. B. die so bemerkenswerte Tatsache zu verstehen, daß, während man für gesättigte Kohlenwasserstoffe in erster Annäherung mit je einem Wert der Atomrefraktion des Kohlenstoffs und Wasserstoffs auskommt, gleichgültig, ob das Molekül z. B. tertiäre oder quartäre Kohlenstoffatome enthält oder nicht³⁾, man für das Sauerstoffatom in Alkoholen einen

¹⁾ Die vorliegende Arbeit, deren Veröffentlichung sich aus rein äußeren Gründen sehr verzögert hat, deckt sich zum großen Teil mit einem auf der Hauptversammlung der Bunsen-Gesellschaft im Mai 1924 gehaltenen Vortrag, vergl. das Referat in der *Ch. Z.* **48**, 403 [1924], und bildet einen Auszug aus der im Februar 1925 eingereichten Dissertation (München) von C. A. Knorr.

Im Juli 1925 hat uns Hr. Dr. C. P. Smyth von der Princeton University, U. S. A., das Manuskript einer im Druck befindlichen Arbeit gezeigt (erschieden im August-Heft des *Phil. Mag.* **50**, 361 [1925]), in der er ohne Kenntnis des erwähnten Referats in der „Chemiker-Zeitung“ zu Ergebnissen gelangte, die sich in mehrerer Hinsicht mit den dort und in der Dissertation Knorr enthaltenen Resultaten decken. Hr. Dr. Smyth hatte die Freundlichkeit, dies in einer nachträglichen Notiz (*Phil. Mag.* **50**, 715 [1925]) hervorzuheben. Da die übereinstimmenden Resultate von Hrn. Dr. Smyth von einem etwas anderen Standpunkte aus beleuchtet werden als von uns, und die in unserer Arbeit besonders angestrebte atomtheoretische Deutung der bisherigen Refraktions-Äquivalente von Smyth nicht behandelt wurde, veröffentlichten wir unsere Resultate in enger Anlehnung an das seit 1924 vorliegende rohe Manuskript des Vortrages. Die den Refraktionsdaten der Stickstoff- und Schwefel-Verbindungen gewidmeten Kapitel der Dissertation von C. A. Knorr werden demnächst in der „Zeitschrift für physikalische Chemie“ publiziert werden.

²⁾ V. Mitteilung über Deformation der Elektronenbahnen. Die früheren Mitteilungen werden als I—IV zitiert werden.

I. K. Fajans, *Naturwissenschaften* **11**, 165 [1923]. II. Derselbe und O. Hassel, *Z. El. Ch.* **29**, 495 [1923]. III. Derselbe und G. Joos, *Z. f. Phys.* **23**, 1 [1924]. IV. Derselbe, *Z. Kr.* **61**, 18 [1925].

³⁾ Gewisse Abweichungen von der strengen Additivität findet man allerdings auch bei Kohlenwasserstoffen, und zwar einerseits in Abhängigkeit davon, ob es sich um primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre C-Atome, andererseits, ob es sich um kürzere oder längere Ketten handelt (vergl. dazu A. F. Holleman, *Recherches réfractométriques de feu J. F. Eykman*, *Natuurkundige Verhandelingen van de Hollandse Maatschappij der Wetenschappen Haarlem*, 1919; vergl. auch F. Swarts, *J. Chim. phys.* **20**, 30 [1923]). Doch sind diese Abweichungen wesentlich geringer als die bei Stickstoff- und Sauerstoff-Verbindungen festgestellten und sollen daher in dieser, nur eine erste Annäherung bezweckenden Arbeit unberücksichtigt bleiben.

anderen Wert benutzen muß als in den Äthern, und für die Atomrefraktion des Stickstoffs sich drei verschiedene Werte ergeben, je nachdem, ob man sie aus primären, sekundären oder tertiären Aminen ableitet?

Ein tieferer Einblick in diese Verhältnisse war aber schon deshalb nicht möglich, weil die ganze Art der bisherigen Verteilung der Molrefraktion einer Verbindung auf die einzelnen Elemente auf Grund der heutigen Kenntnisse in theoretischer Hinsicht als unbefriedigend angesehen werden muß. Es ist ja als sicher zu betrachten, daß das optische Verhalten der Stoffe im sichtbaren Spektralgebiet hauptsächlich durch die äußeren Elektronensysteme der Atome bedingt wird, die auch für deren chemische Betätigung von ausschlaggebender Bedeutung sind. Die Zerlegung der Refraktion einer Verbindung in Atom-Refractionen, d. h. in Anteile einzelner Atome wäre deshalb physikalisch nur dann berechtigt, wenn die Elektronensysteme der verbundenen Atome voneinander getrennt und unabhängig wären. Dies ist aber bei den organischen Stoffen sicherlich nicht der Fall. Es ist zwar bis jetzt nicht gelungen, über die Art der Bewegung der Elektronen selbst in den einfachsten Molekülen sichere Aufschlüsse zu gewinnen; doch scheint darüber kein Zweifel zu bestehen, daß in den organischen, wie auch in anderen nicht ausgesprochen polar gebauten Stoffen der Zusammenhalt der Atome durch gemeinsame Elektronen besorgt wird, wie das zuerst in klarer Weise N. Bohr⁴⁾ in seinem bekannten Modell des Wasserstoffmoleküls zum Ausdruck gebracht hat. Danach ist aber eine theoretische Deutung der Refraktionsdaten organischer Verbindungen ohne gewisse Annahmen über die Verteilung der Elektronen auf die einzelnen Atome eines Moleküls nicht möglich.

Diesbezügliche Vorstellungen kann man nun einer Theorie entnehmen, die von G. N. Lewis⁵⁾ entworfen und dann von I. Langmuir⁶⁾ und anderen⁷⁾ näher entwickelt wurde. Wir wollen uns im Folgenden auf die einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff, Halogenen, Sauerstoff und Stickstoff beschränken. Man kann dann jedem Atom der genannten Elemente (mit Ausnahme des Wasserstoffs) in den Verbindungen eine Gruppe von acht äußeren Elektronen (Oktett) zuschreiben, ganz ähnlich, wie das ja nach der bekannten und so gut bewährten Annahme von W. Kossel⁸⁾ und G. N. Lewis⁹⁾ für die Ionen der im Periodischen System einem Edelgas benachbarten Elemente gilt. Während aber in dem idealisierten Extrem einer strengen Ionenbindung, etwa im Kaliumchlorid, die Oktetts als weitgehend voneinander getrennt angenommen werden, gehört bei einer nichtpolaren Bindung ein Teil der Elektronen des einen Oktetts zugleich auch anderen Oktetts zu, und zwar in der Weise, daß eine einfache Bindung zwischen zwei Atomen durch zwei gemeinsame Elektronen besorgt wird. Dem Wasserstoffatom kommt in Verbindungen kein Oktett zu, sondern es wird ihm eine Gruppe von zwei Elektronen zugeschrieben, die es mit dem Atom, an welches es gebunden ist, teilt.

⁴⁾ N. Bohr, *Phil. Mag.* **26**, 857 [1913].

⁵⁾ G. N. Lewis, *Am. Soc.* **38**, 762 [1916]; *Proc. Nat. Acad. Sc.* **2**, 586 [1916]; *Science* **46**, 297 [1917]; *Valence and The Structure of Atoms and Molecules*, *Am. Chem. Soc., Monograph Series*, New York [1923].

⁶⁾ I. Langmuir, *Am. Soc.* **41**, 868, 1543 [1919], **42**, 274 [1920]; *Science* **54**, 59 [1921].

⁷⁾ W. A. Noyes, *Am. Soc.* **39**, 879 [1917]; *B.* **57**, 1233 [1924]. T. M. Lowry, *Bl.* [4] **35**, 815, 905 [1924]; *Inst. Intern. de Chimie Solvay, II. Conseil, Bruxelles (avril 1925)*. W. O. Kermack und R. Robinson, *Soc.* **121**, 427 [1922]. N. V. Sidgwick, *Soc.* **123**, 727 [1923]. C. A. Knorr, *Z. a. Ch.* **129**, 109 [1923]. Wegen weiterer Literaturangaben und Kritik vergl.: *The Electronic Theory of Valency, A General Discussion*, held by The Faraday Soc., July 1923.

⁸⁾ W. Kossel, *Ann. d. Phys.* **49**, 229 [1916].

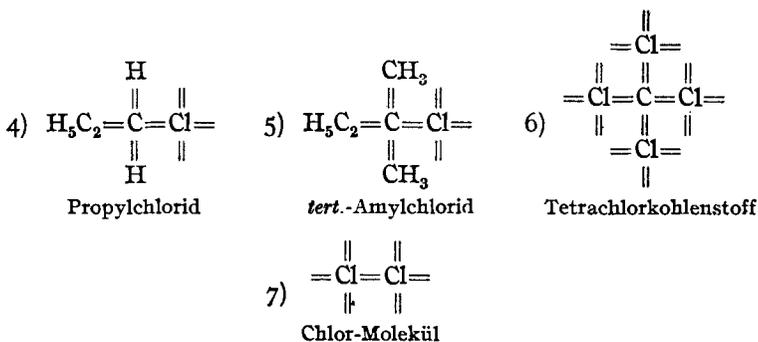
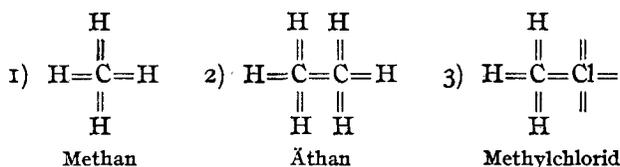
⁹⁾ G. N. Lewis, l. c.

Den wesentlichen Kern der Theorie bildet die Annahme, daß der äußersten Elektronenhülle eines gebundenen Atoms eine ganz bestimmte Zahl von Elektronen (hier 2 oder 8) zukommt, und daß an einer einfachen Bindung zwei gemeinsame Elektronen beteiligt sind. Diese zwei Grundprinzipien der Lewis-Langmuirschen Theorie lassen sich bei jeder beliebigen Art der Bewegung der Elektronen aufrecht erhalten, etwa wenn man sich im Anschluß an das Modell des Wasserstoffmoleküls von Bohr die zwei gemeinsamen Elektronen auf einem Ring bewegen läßt, dessen Ebene senkrecht zur Verbindungslinie der beiden verbundenen Kerne steht.

Für die folgende Betrachtung erweist sich aber als nützlicher die von mehreren Seiten unabhängig geäußerte Annahme¹⁰⁾, nach welcher die zweien Atomen gemeinsamen Elektronen Bahnen beschreiben, die in der Nähe beider verbundenen Kerne vorbeilaufen, also idealisiert als langgestreckte Ellipsen gedacht werden können, deren große Achse in der Verbindungslinie beider Atomkerne liegt.

2. Bindungs- und Oktett-Refraktionen.

Auf Grund der erwähnten Prinzipien gelingt bei einfachen aliphatischen Verbindungen die eindeutige Zuordnung der Elektronen zu einzelnen Atomkernen, und dadurch ändert sich auch die Problemstellung der Refraktometrie, indem es sich jetzt nicht mehr um die Aufteilung der Molrefraktion auf die einzelnen isolierten Atome, sondern auf bestimmte Elektronengruppen handelt.



Besonders einfach liegen die Verhältnisse bei gesättigten Kohlenwasserstoffen, für welche sie bereits vor einigen Jahren von A. L. v. Steiger¹¹⁾ geklärt worden sind. Im Methan (Formel 1) wird man auf Grund der Gleichwertigkeit der 4 Kohlenstoffvalenzen die verfügbaren 8 Valenz-Elektronen

¹⁰⁾ W. A. Noyes, Am. Soc. **39**, 879 [1917]. N. V. Sidgwick, Soc. **123**, 727 [1923]; Sidgwick bezieht sich auf eine Arbeit von Nicholson. N. R. Campbell, Nature **111**, 569 [1923]. C. A. Knorr, Z. a. Ch. **129**, 109 [1923]; vergl. auch W. Pauli jr., Ann. d. Phys. [4] **68**, 177 [1922]; K. F. Nießen, ebenda [4] **70**, 129.

¹¹⁾ A. L. v. Steiger, B. **54**, 1381 [1921]; vergl. auch W. Swientoslawski, Am. Soc. **42**, 1945 [1920].

natürlich gleichmäßig auf die 4 (C = H)-Bindungen¹²⁾ verteilen, so daß $\frac{1}{4}$ der Molrefraktion des Methans den Refraktionswert (vergl. Tab. 2) der zwei einer Bindung zugehörigen Elektronen, oder einfach der (C = H)-Bindung vorstellt.

Von den 14 Valenz-Elektronen des Äthans (Formel 2) gehören 12 den 6 (C = H)-Bindungen an. Zieht man deren Wert von der Molrefraktion des Äthans ab, so bleibt der Refraktionswert (vergl. Tab. 2) der 2 der einfachen (C = C)-Bindung zugehörigen Elektronen zurück¹³⁾. Da bei diesen Kohlenwasserstoffen alle Valenz-Elektronen an den Bindungen beteiligt sind, ist die Verteilung der Molrefraktion auf die Elektronengruppen identisch mit der Zerlegung in Bindungsrefraktionen.

Die Sachlage wird aber, wie schon v. Steiger hervorgehoben hat, ganz anders, wenn man zu substituierten Kohlenwasserstoffen übergeht. Zieht man z. B. von der Molrefraktion des Methylchlorids (Formel 3) den den drei (C = H)-Bindungen entsprechenden Wert ab, so bleibt die Refraktion der 8 Elektronen zurück, die das Chlor-Oktett bilden. Von diesen 8 Elektronen teilt das Chlor 2 mit dem Kohlenstoffatom, während die übrigen 6 Elektronen nur den Chlorkern umkreisen. Hier läßt sich also kein Refraktionswert für die Bindungs-Elektronen allein angeben, sondern man muß den Refraktionswert des Oktetts als Ganzes behandeln.

3. Beeinflussung der Oktett-Refraktionen.

Um weiter zu kommen, benutzen wir eine Betrachtungsweise, die sich kürzlich¹⁴⁾ bei anorganischen Verbindungen gut bewährt hat und die den Änderungen gilt, die die Refraktion eines Gebildes durch Anlagerung eines anderen infolge der dabei stattfindenden Deformation der Elektronensysteme erfährt. In unserem Falle wollen wir die Refraktion vergleichen, die das Chlor-Oktett einerseits im Methylchlorid, andererseits im freien Chlor-Ion besitzt.

Arbeiten von J. A. Wasastjerna¹⁵⁾ sowie von K. Fajans und G. Joos¹⁶⁾ ermöglichen es, die Refraktion freier gasförmiger Ionen anzugeben¹⁷⁾. Fig. 1 zeigt z. B. die von Fajans und Joos abgeleiteten Refraktionswerte der Ionen vom Bau des Xenons in Abhängigkeit von der Kernladung. Mit Steigerung der auf die äußere Elektronenhülle anziehend wirkenden Kernladung (von J^- bis La^{+++}) wird die Refraktion stets erniedrigt, das Oktett erweist sich als immer weniger der Wechselwirkung mit dem

¹²⁾ In den hier und weiter unten angegebenen Symbolen und Formeln entspricht jeder Strich einem Elektron, so daß eine einfache Bindung nicht wie in den gewöhnlichen Strukturformeln durch einen, sondern durch zwei Striche dargestellt wird; vergl. dazu auch z. B. E. Müller, Z. El. Ch. **31**, 143, 382 [1925].

¹³⁾ Diesem Verfahren wie auch manchen der weiteren Überlegungen liegt die vereinfachende, durch das additive Verhalten nahegelegte und in erster Annäherung wohl sicherlich zulässige Annahme zugrunde, daß der Refraktionswert einer (C = H)-Bindung in erster Annäherung (vergl. Fußnote 3) unabhängig davon ist, in welcher Weise sich die übrigen Valenzen des Kohlenstoffatoms betätigen, ob dieses z. B. an weitere Wasserstoffatome oder an Kohlenstoffatome gebunden ist; vergl. die entsprechenden Verhältnisse bei der Zerlegung der Verbrennungswärmen, K. Fajans, B. **53**, 643 [1920], **55**, 2826 [1922].

¹⁴⁾ I und III.

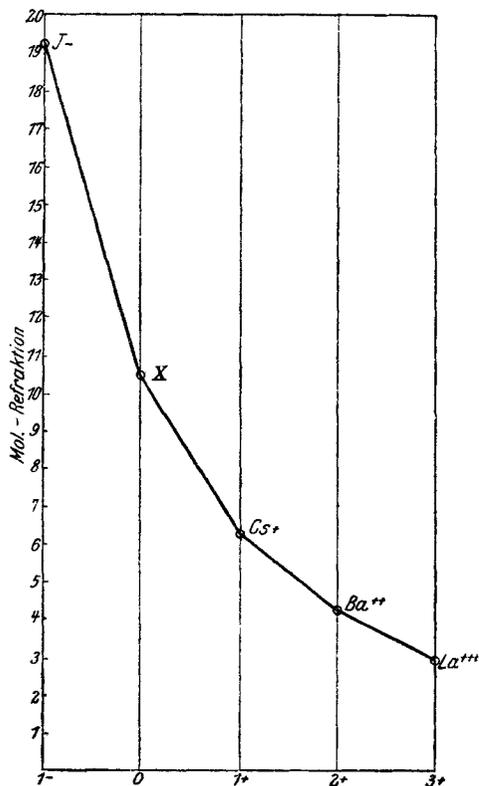
¹⁵⁾ J. A. Wasastjerna, Ph. Ch. **101**, 193 [1922]; Soc. Scient. Fennica Commentationes Physico-Mathemat. I, 37, 38 [1923].

¹⁶⁾ III.

¹⁷⁾ Einen dahinzielenden theoretisch interessanten Weg haben auch M. Born und W. Heisenberg, Z. f. Physik **23**, 388 [1924], eingeschlagen; vergl. aber dazu E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **77**, 43 [1925].

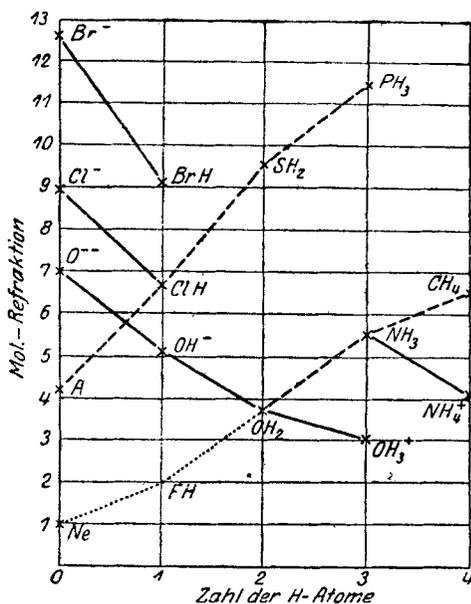
Licht zugänglich; es wird verfestigt. Dabei läßt die nach oben stark konkave Form der gebrochenen Linie erkennen, daß die Verminderung der Refraktion (Verfestigung der Elektronenhülle) durch den Einbau jeder weiteren positiven Ladung in den Kern um so kleiner ist, je fester die Hülle bereits war. Eine ähnliche Veränderung der Refraktion eines solchen Oktetts läßt sich nun nachweisen^{16) 17)}, wenn positive Ladungen in Form von Wasserstoffkernen statt in den Kern des Oktetts an dessen Peripherie unter Bildung chemischer Verbindungen angelagert werden, wie das (vergl. Fig. 2) bei der Entstehung von HCl (Refraktion 6.67) aus dem Cl^- (9.00), von OH^- (5.10) aus $\text{O}^{=}$ (7.0) oder von NH_4^+ (4.13) aus NH_3 (5.61) statt hat. Auch hier tritt in allen Fällen eine beträchtliche Verminderung der Refraktion, also eine Verfestigung ein. Im Falle des Sauerstoff-Ions läßt sich das Resultat von drei solchen Anlagerungsstufen bei der Reihe $\text{O}^{=}$, OH^- , H_2O und H_3O^+ verfolgen, und man sieht, daß auch hier die Verminderung der Refraktion durch jeden neu hinzutretenden Wasserstoffkern um so kleiner ist, je kleiner die Refraktion, d. h. je fester die Elektronenhülle bereits war.

Fig. 1.



Mol.-Refraktion der Ionen vom Xenon-Bau. Beeinflussung der Mol.-Refraktion durch H-Kerne

Fig. 2.



Das Gemeinsame an den beiden besprochenen Fällen der Einwirkung einer positiven Ladung auf eine Elektronenhülle ist also die durch ihre anziehende Wirkung bedingte Verfestigung der Hülle. Während aber bei dem Einbau der Ladung in den Kern eine gleichmäßige Zusammenziehung der ganzen Hülle anzunehmen ist, ohne daß dabei deren Symmetrie wesentlich verändert wird, tritt bei der Anlagerung eines Wasserstoffkerns an die Peripherie eine einseitige Polarisierung oder Deformation

des den Wasserstoffkern addierenden Gebildes ein¹⁸⁾. So wird z. B. im Falle des Chlor-Ions nicht nur eine, zuerst von F. Haber¹⁹⁾ hervorgehobene Verschiebung der Elektronenhülle gegen den Chlor kern eintreten, sondern es werden die dem angelagerten Wasserstoffkern näher benachbarten Elektronenbahnen des Chlor-Ions besonders stark deformiert, so daß eine Verzerrung der Elektronenhülle stattfindet. Wenn man vom Standpunkt der G.-N.-Lewisschen Theorie konsequenterweise der Wasserstoff-Chlor-Bindung zwei Elektronen zuordnet, so werden bei der geschilderten Anlagerung des Wasserstoffkerns an das Chlor-Ion eben zwei Elektronen dieses Ions sehr stark in der Richtung zum Wasserstoffkern herübergezogen und werden ihn möglicherweise in dem fertigen Molekül sogar mit umkreisen.

Ähnlich wie die Anlagerung eines Wasserstoffkerns bewirkt, wie Fajans und Joos²⁰⁾ an umfangreichem anorganischen Material gezeigt haben, auch die Anlagerung anderer Kationen an ein Anion stets eine Verminderung der Refraktion des letzteren, und zwar ist die an der Erniedrigung der Refraktion gemessene verfestigende Wirkung um so stärker, je stärker das elektrische Feld des Kations, d. h. je größer seine Ladung und je kleiner sein Radius ist. Man wird auch hier stets ein mehr oder minder weitgehendes Herüberziehen der Elektronenbahnen des Anions in der Richtung zum Kation anzunehmen haben²¹⁾.

4. Refraktion des an Kohlenstoff gebundenen Chlor-Oktetts.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen soll die Refraktion des an Kohlenstoff gebundenen Chlor-Oktetts abgeleitet werden. Man erhält hierfür z. B. aus den Molrefraktionsdaten des Propyl- und Amylchlorids in Tabelle 1²²⁾ durch Abzug der auf die (C = H)- und (C = C)-Bindungen kommenden und in Tabelle 2 aufgeführten Refraktionen die Werte 6.49 und 6.66. Aus Tetrachlorkohlenstoff²³⁾ ergibt sich, wenn man seine Molrefraktion (Tab. I) durch vier teilt, die Zahl 6.63.

Tabelle 1.
Molrefraktionswerte einiger Verbindungen und Ionen.

1. HF	(1.90) ²⁴⁾	5. F ⁻	2.50 ²⁴⁾ u. 2 ²⁵⁾	9. H ₂ O	3.757 ²⁷⁾
2. HCl	6.67 ²⁵⁾	6. Cl ⁻	9.00 ²⁶⁾	10. NH ₃	5.613 ²⁷⁾
3. HBr	9.14 ²⁶⁾	7. Br ⁻	12.67 ²⁶⁾	11. Cl ₂	11.64 ²⁸⁾
4. HJ	13.74 ²⁶⁾	8. J ⁻	19.24 ²⁶⁾	12. CCl ₄	26.509 ²⁹⁾
	13. C ₂ H ₂ Cl	20.844 ²⁹⁾	14. C ₂ H ₄ Cl	30.245 ²⁹⁾	

¹⁸⁾ vergl. III., Born und Heisenberg, l. c., und IV., S. 27.

¹⁹⁾ F. Haber, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 750 [1919].

²⁰⁾ III.

²¹⁾ vergl. dazu auch W. Kossel, Ann. d. Phys. **49**, 358 [1916].

²²⁾ Die Elektronenformeln dieser Verbindungen finden sich auf S. 251 unter Nr. 4 und 5. An Stelle des Propylchlorids wäre hier das Methylchlorid ein besseres Beispiel gewesen. Jedoch sind, wie J. W. Brühl, Ph. Ch. **7**, 20 [1891], wahrscheinlich gemacht hat, die alten Messungen von E. Mascart, C. r. **86**, 321, 1882 [1878], an Methyl- und Äthylchlorid nicht zuverlässig; vergl. dazu auch P. Dulong, A. ch. [2] **31**, 154 [1826].

²³⁾ vergl. Elektronenformel Nr. 6 auf S. 251.

²⁴⁾ F. Zecchini, G. **35**, II 65 [1905]; vergl. dazu auch III., S. 15 und Fußnote 4 auf S. 23.

²⁵⁾ C. und M. Cuthbertson, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **218**, 11 [1914]; St. Loria, Lichtbrechung in Gasen, Braunschweig (1914), und III., S. 15.

²⁶⁾ III., S. 18 u. folg.

²⁷⁾ St. Loria, l. c.; III., S. 31, und Fußnote auf S. 33.

²⁸⁾ III., S. 25.

²⁹⁾ F. Eisenlohr, Ph. Ch. **75**, 585 [1910].

Wie ersichtlich, resultiert aus diesen drei Verbindungen für das an Kohlenstoff gebundene Chlor-Oktett in erster Annäherung der gleiche Wert³⁰⁾, d. h. dieser ist weitgehend davon unabhängig, mit welchen Atomen (H, Cl oder C) jenes Kohlenstoffatom sonst noch liiert ist. Wir werden also hier mit einem Wert für das an Kohlenstoff gebundene Chlor-Oktett rechnen und dafür das Symbol $C = \overset{\parallel}{\underset{\parallel}{Cl}} =$ benutzen³¹⁾.

Wie ein Vergleich dieses Wertes mit dem des freien Chlor-Ions (9,00, Tab. I) und dem des an H gebundenen Chlor-Okettts in HCl (6,67) ergibt, bedingt die Anlagerung von Kohlenstoff an diese Oktetts eine Erniedrigung der Refraktion, die von derselben Größenordnung wie die durch den H-Kern hervorgerufene ist.

Auf Grund der Annahme, daß in den erwähnten Verbindungen die Atome durch je zwei gemeinsame Elektronen verknüpft sind, kann man sich diese Wirkung des an das Chlor-Oktett angelagerten Kohlenstoffs so vorstellen, daß in der Nähe des von allen Valenz-Elektronen baren C^{4+} in Verbindungen insgesamt acht Elektronen vorbeilaufen, von welchen sich im Zeitmittel ungefähr vier in der Nähe des C-Kerns, die übrigen in der Nähe der vier Liganden befinden. Die Wirkung des C^{4+} auf die zwei der $(C = Cl)$ -Bindung angehörenden Elektronen wird somit im Zeitmittel etwa durch drei in der Nähe befindliche Elektronen stark geschwächt, und man kann so verstehen, daß die Wirkung des Kohlenstoffs von derselben Größenordnung ist wie die des H-Kerns.

Man sieht also, daß bei der Anlagerung von Kohlenstoff an ein Oktett weder das neutrale Kohlenstoffatom noch das isolierte C^{4+} -Ion auf das Oktett einwirkt, sondern ein System, welches das durch Elektronen zum Teil abgeschirmte C^{4+} vorstellt. Für dieses System werden wir die Bezeichnung „Kohlenstoffrumpf“ gebrauchen.

Natürlich läßt sich die relative Wirkung des C-Rumpfes und H-Kerns auf Grund der obigen Überlegung nur ganz roh abschätzen und wird zweifellos unter anderem noch stark von der näheren Gestaltung der Elektronenbahnen des zu verfestigenden Oktetts abhängig sein. Es ist dementsprechend auch nicht zu verwundern, daß, wie weiterhin noch gezeigt werden wird, die Wirkung des C-Rumpfes zwar stets von derselben Größenordnung wie diejenige des H-Kerns ist, daß sich aber bisweilen nicht unerhebliche Unterschiede zeigen.

5. Beziehungen zwischen Atomrefraktionen und Bindungs- bzw. Oktettrefraktionen.

In Obigem wurde dargelegt, wie man aus der Molrefraktion einiger Verbindungen die Refraktion der den $(C = H)$ - bzw. $(C = C)$ -Bindungen oder dem Chlor-Oktett gehörenden Elektronen ableiten kann. Im Folgenden wollen wir für derartige Berechnungen nicht einzelne experimentelle, sondern gemittelte Werte benutzen, wie sie in den von F. Eisenlohr³²⁾ angegebenen, in Tabelle 3 angeführten Atom-Äquivalenten vorliegen. Zu diesem Zwecke ist es nötig, die Beziehungen zwischen den beiden Arten der Refraktionswerte aufzustellen, wie das für die Beziehungen zwischen den Bindungs- und den Atomrefraktionen von W. Swientoslawski²⁾ und A. L. v. Steiger³³⁾ durchgeführt wurde und allgemein in der Weise zu erfolgen hat, daß man die

³⁰⁾ Dieses Resultat folgt auch zwangsläufig aus der Tatsache, daß man für Verbindungen, die nur C, H und Cl enthalten, praktisch mit einem Wert für die „Atomrefraktion“ des Chlors auskommt; vergl. F. Eisenlohr, Ph. Ch. 75, 589 [1911]. Wegen Abweichungen bei chlorierten Säuren vergl. C. A. Knorr, Dissertation.

³¹⁾ vergl. auch Ch. P. Smyth, Phil. Mag. 50, 361 [1925].

³²⁾ Nach Landolt-Börnstein, V. Aufl., S. 985. ³³⁾ l. c.

Tabelle 2.

Bindungs- und Oktettrefraktionen, ausgedrückt durch Atomrefraktionen.

		Bindungsrefraktionen		Atomrefraktionen	
		I	II ³⁴⁾	III	
		1. (C = H) = 1.704 ₅	= 1/4 C + H		
		2. (C = C) = 1.209	= 1/2 C		
		3. (C ≡ C) = 4.151	= C + [≡]		
		4. (C ≡≡ C) = 6.025	= 3/2 C + ^{≡≡}		
Oktettrefraktionen		Atomrefraktionen	Oktettrefraktionen	Atomrefraktionen	
5.	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}=\text{C}=\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	= 6.818 = 1/4 C + 4 H	6.	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C}=\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	= 6.322 ₆ = 3/4 C + 3 H
7.	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	= 5.827 = 3/4 C + 2 H	8.	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	= 5.331 ₅ = 7/4 C + H
9.	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	= 4.836 = 3/4 C	10.	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{C}=\text{F}=\text{F} \\ \\ \text{F} \end{array}$	= 1.6 = 1/4 C + F
12.	$\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{Br}=\text{C} \\ \end{array}$	= 9.469 ₈ = 1/4 C + Br	11.	$\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{Cl}=\text{C} \\ \end{array}$	= 6.571 ₅ = 1/4 C + Cl
15.	$\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{O}=\text{H} \\ \end{array}$	= 3.229 ₈ = 1/4 C + H + O'	13.	$\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{J}=\text{C} \\ \end{array}$	= 14.504 ₅ = 1/4 C + J
16.	$\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{O}=\text{C} \\ \end{array}$	= 2.852 = 1/2 C + O<	14.	$\begin{array}{c} \\ \text{H}=\text{O}=\text{H} \\ \end{array}$	= 3.757 ³⁵⁾
17.	$\begin{array}{c} \\ \text{C}\equiv\text{O}\equiv\text{C} \\ \end{array}$	= 3.420 = 1/2 C + O''	18.	$\begin{array}{c} \\ \text{H}=\text{N}=\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	= 5.613 ³⁵⁾
19.	$\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{N}=\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	= 5.126 ₈ = 1/4 C + 2 H + $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{N} \\ \\ \text{C} \end{array}$			
20.	$\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{N}=\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	= 4.811 = 3/4 C + H + $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{N} \\ \\ \text{C} \end{array}$			
21.	$\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{N}=\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	= 4.653 ₈ = 3/4 C + $\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{N} \\ \\ \text{C} \end{array}$			

³⁴⁾ Die Zahlen der Spalte II (bis auf die Werte 14 und 18) erhält man durch Einsetzen der in Tab. 3 angegebenen Atomrefraktions-Werte in die Ausdrücke der Spalte III dieser Tabelle. Sämtliche Werte beziehen sich auf die Lorentz-Lorenzsche Formel und die D-Linie.

³⁵⁾ vergl. Tab. 1 dieser Arbeit.

Molrefraktion von Verbindungen durch die beiden Arten der Refraktions-Äquivalente ausgedrückt. In Tab. 2 sind die Bindungs- bzw. Oktettrefraktionen ausgedrückt durch Atomrefraktionen und in Tab. 3 die umgekehrten Beziehungen angegeben³⁶⁾.

Tabelle 3^{36a)}.

Atomrefraktionen ausgedrückt durch Bindungs- und Oktettrefraktionen,

	Atomrefraktionen (für die D-Linie und die n^2 -Formel)	Oktettrefraktionen	Bindungsrefraktionen
CH_2	= 4.618 =		(C = C) + 2 (C = H)
C	= 2.418 =		2 (C = C)
H	= 1.100 =		(C = H) - $\frac{1}{2}$ (C = C)
$\text{C} \equiv$	= 1.733 =		(C \equiv C) - (C = C)
$\text{C} \equiv$	= 2.398 =		(C \equiv C) - 3 (C = C)
O''	= 2.211 =	$\text{C} \equiv \text{O} \equiv$	— (C = C)
O'	= 1.525 =	$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{C}=\text{O}=\text{H} \\ \parallel \end{array}$	— (C = H)
O<	= 1.643 =	$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{C}=\text{O}=\text{C} \\ \parallel \end{array}$	— (C = C)
F	= 1.0 =	$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{C}=\text{F} \\ \parallel \end{array}$	— $\frac{1}{2}$ (C = C)
Cl	= 5.967 =	$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{C}=\text{Cl} \\ \parallel \end{array}$	— $\frac{1}{2}$ (C = C)
Br	= 8.865 =	$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{C}=\text{Br} \\ \parallel \end{array}$	— $\frac{1}{2}$ (C = C)
J	= 13.900 =	$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{C}=\text{J} \\ \parallel \end{array}$	— $\frac{1}{2}$ (C = C)
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C} \end{array}$	= 2.322 =	$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{C}=\text{N}=\text{H} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	— 2 (C = H) + $\frac{1}{2}$ (C = C)
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	= 2.502 =	$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{C}=\text{N}=\text{C} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	— (C = H) - $\frac{1}{2}$ (C = C)
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{N}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	= 2.840 =	$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{C}=\text{N}=\text{C} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$	— $\frac{3}{2}$ (C = C)

³⁶⁾ Ch. P. Smyth ist in der eingangs erwähnten Arbeit zu den gleichen Beziehungen und Werten gelangt.

^{36a)} Wegen der Zahlenwerte dieser Tabelle vergl. F. Eisenlohr, Ph. Ch. 75, 585 [1911], 79, 129 [1912]; Spektrochemie organischer Verbb., Stuttgart (1912), S. 48 und 64; Landolt-Börnstein, V. Aufl., S. 985; wegen des Fluor-Wertes: F. Swarts, J. Chim. phys. 20, 30 [1922].

Über die Bedeutung der einzelnen sich sämtlich auf die Lorentz-Lorenzsche Formel und die D-Linie beziehenden Werte und die zwischen ihnen bestehenden Beziehungen wird noch weiter die Rede sein; hier sei aber schon auf die aus der Tabelle 3 klar hervorgehende Tatsache hingewiesen, daß den bisherigen Werten der sog. „Atomrefraktionen“ keine einfache physikalische Bedeutung zukommt. So sind z. B. an der „Atomrefraktion“ des Chlors (Cl) nicht nur die Elektronen des an das C-Atom gebundenen Chlor-Oktetts beteiligt, sondern sie enthält als Summanden, und zwar mit negativen Vorzeichen auch die halbe Refraktion der einer (C = C)-Bindung angehörenden Elektronen. Wenn somit die so gefundene „Atomrefraktion“ des Chlors (5.97) eine nahe Übereinstimmung mit der auf ein Grammatom bezogenen Refraktion des gasförmigen Chlors³⁷⁾ (5.82) zeigt, so bedeutet das Folgendes³⁸⁾:

$$1. \quad \frac{1}{2} \left(\begin{array}{c} \parallel \\ \text{Cl} \\ \parallel \end{array} = \begin{array}{c} \parallel \\ \text{Cl} \\ \parallel \end{array} = \right) \text{ ungefähr gleich } \left(\begin{array}{c} \parallel \\ \text{C} = \text{Cl} \\ \parallel \end{array} = \right) - \frac{1}{2} (\text{C} = \text{C}).$$

Man kann diese Beziehung vereinfachen, wenn man die wahrscheinlich zulässige Annahme macht, daß die Refraktion der sechs, an keiner Bindung beteiligten Elektronen im Cl₂ und in dem an C gebundenen Cl-Oktett angenähert gleich ist. Es folgt dann aus 1:

$$2. \quad (\text{Cl} = \text{Cl}) + (\text{C} = \text{C}) \text{ ungefähr gleich } 2 (\text{C} = \text{Cl}).$$

Wenn auch dieser Beziehung eine tiefere Bedeutung zukommen kann³⁸⁾, so ist doch aus der Tabelle 3 klar ersichtlich, daß man keinesfalls, was bis in die letzte Zeit mitunter geschehen ist³⁹⁾, die aus organischen Verbindungen abgeleiteten und eine komplizierte Bedeutung besitzenden „Atomrefraktionen“ als die wirklichen Refraktionen der freien Atome ansehen darf⁴⁰⁾.

Ganz Ähnliches gilt für die sogenannte „Atomrefraktion“ des Wasserstoffs oder des Hydroxyl-Sauerstoffs. Die erste enthält einen Anteil der Elektronen der C = C-Bindung, die zweite der Elektronen der (C = H)-Bindung. Trotzdem wurden diese Atom-Äquivalente des Wasserstoffs und Sauerstoffs unbedenklich zur Deutung und zum Vergleich der Refraktion von Verbindungen herangezogen, die frei von Kohlenstoff sind, so z. B. im Falle von NH₃, N₂O oder des Hydroxylamins⁴¹⁾. Natürlich muß man den auf einer theoretisch so unbefriedigenden Grundlage ruhenden Schlüssen mit großer Vorsicht begegnen.

6. Substitution von Wasserstoffkernen durch Kohlenstoffrümpfe.

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, daß die Refraktion des Oktetts des freien Chlor-Ions durch die Anlagerung eines Kohlenstoffrümpfes etwas stärker erniedrigt wird, als durch einen hinzutretenden Wasserstoffkern. Einen ähnlichen Vergleich kann man im Falle anderer Oktetts durchführen. Fig. 3 stellt die der Tab. 2 entnommenen Refraktionen der Oktetts von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, an die eine wechselnde Zahl von Wasserstoffkernen bzw. Kohlenstoffrümpfen angelagert ist, dar. Wie ersichtlich, bedingt bei diesen 3 Elementen jeder Ersatz eines H-Kerns durch einen

³⁷⁾ vergl. Formel 7 auf S. 251 dieser Arbeit.

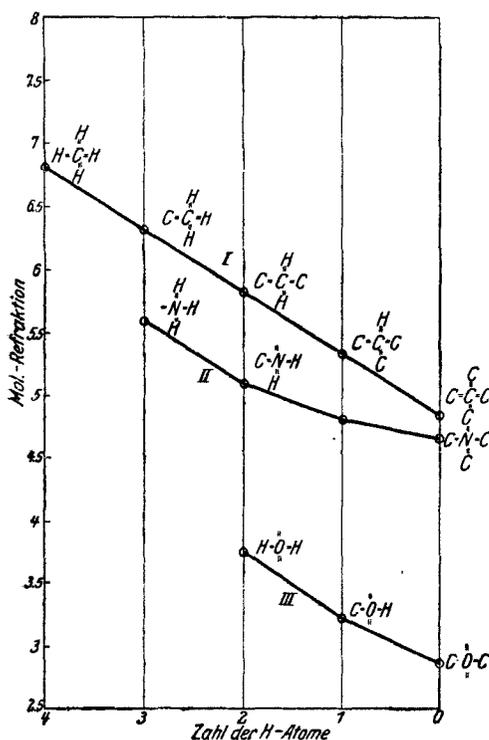
³⁸⁾ vergl. dazu W. Hückel, J. pr. [2] **103**, 241 [1921].

³⁹⁾ Ph. Ch. **101**, 193 [1922]. ⁴⁰⁾ vergl. dazu auch S. 261.

⁴¹⁾ J. W. Brühl, B. **26**, 2508 [1893], **30**, 158, 162 [1897]; E. Ebler und E. Schott, J. pr. [2] **78**, 289 [1908].

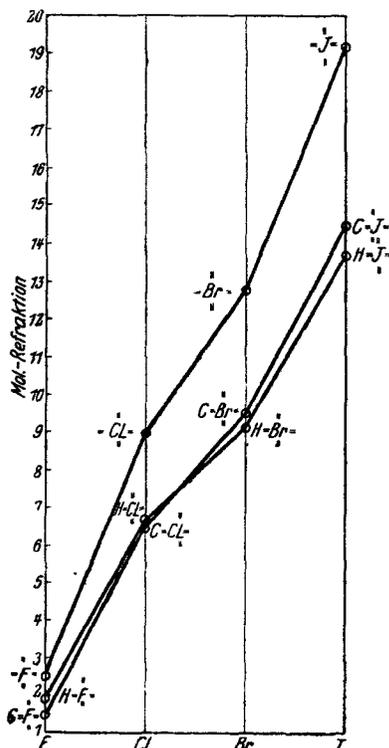
C-Rumpf eine Erniedrigung der Refraktion. Ersetzt man z. B. im Molekül des Ammoniaks die an das Stickstoff-Oktett angelagerten 3 H-Kerne der Reihe nach durch C-Rümpfe, so gelangt man schließlich zu dem durch 3 C-Rümpfe deformierten Stickstoff-Oktett, dessen aus den tertiären Aminen ermittelbarer Refraktionswert (4.653_s) fast um eine Einheit kleiner ist, als der des Ammoniaks (5.61). Es ist also in allen diesen Fällen die durch Verminderung der Refraktion gemessene, die Elektronenbahnen verfestigende, deformierende Wirkung des C-Rumpfes stärker als die des H-Kerns.

Fig. 3.



Mol.-Refraktion der verschieden gebundenen C-, N- und O-Oktetts.

Fig. 4.



Mol.-Refraktion der freien und der an C bzw. H gebundenen Halogen-Oktetts.

Das gilt aber nicht allgemein. Denn es ist schon die Refraktion von $\text{H} = \text{Cl} = (6.67)$ nur um ein geringes größer als die von $\text{C} = \text{Cl} = (6.57)$, und bei dem Brom- und Jod-Oktett kehren sich die Verhältnisse um, indem hier der H-Kern stärker verfestigt als der C-Rumpf (vergl. dazu Fig. 4). Dies dürfte, wie schon früher⁴²⁾ erwähnt wurde, mit der Größe der Elektronenbahnen im Brom- und Jod-Oktett zusammenhängen.

⁴²⁾ Ch. Z. 48, 402 [1924]; vergl. auch Ch. P. Smyth, Phil. Mag. 50, 361 [1925], der auf ähnliche Verhältnisse auch in der Sauerstoff- und Stickstoff-Gruppe hinweist und sie ebenfalls mit der räumlichen Ausdehnung der Oktetts in Zusammenhang bringt.

7. Bedeutung der Konstanz der „Atomrefraktion“ des Kohlenstoffs.

Es sei versucht, von dem neuen Standpunkt aus eine der auffallendsten Feststellungen der bisherigen Refraktometrie zu deuten, nämlich die Notwendigkeit, für das Sauerstoff- bzw. Stickstoffatom je nach der Art der Bindung beträchtlich verschiedene Äquivalente einzuführen, im Gegensatz zu der für viele Verbindungen geltenden angenäherten Konstanz des Refraktionswertes des Kohlenstoffatoms. Wir wollen uns dabei hier auf die Besprechung der einfachsten Fälle beschränken.

Die Konstanz der „Atomrefraktion“ des Kohlenstoffs ist gleichbedeutend mit der Tatsache, daß man die Molrefraktion aliphatischer gesättigter Kohlenwasserstoffe durch zwei konstante Größen darstellen kann, unabhängig davon, ob es sich um einen normalen Kohlenwasserstoff handelt, oder ob die betreffende Verbindung auch verzweigte Ketten enthält. Dementsprechend findet man auch für Moleküle, die noch andere Atome enthalten, daß deren Molrefraktion von dem Bau der Kohlenstoffkette weitgehend unabhängig ist. Als solche zwei konstante Werte benutzte man bis jetzt die Refraktions-Äquivalente des Wasserstoff- und Kohlenstoffatoms, während bei der neuen Betrachtungsart an deren Stelle die Bindungs-Refraktionen der (C = H)- und der (C = C)-Bindung treten. Diese Konstanz der betreffenden Werte sei hier als streng gültig angenommen. Dann ist sofort einzusehen, daß, wenn man, vom Methan ausgehend, stufenweise je einen H-Kern durch einen C-Rumpf substituiert, d. h. eine (C = H)-Bindung durch eine (C = C)-Bindung ersetzt, die Refraktion des C-Oktetts bei jeder Stufe um den gleichen Wert, nämlich

um 0.495₅ vermindert wird, so daß die dem $\begin{array}{c} \text{H} \\ || \\ \text{H} = \text{C} = \text{H} \\ || \\ \text{H} \end{array}$, dem $\begin{array}{c} \text{C} \\ || \\ \text{C} = \text{C} = \text{C} \\ || \\ \text{C} \end{array}$

und den drei Zwischengebilden entsprechenden fünf Refraktionswerte auf einer geraden Linie (vergl. Fig. 3, I) liegen.

Im Gegensatz dazu findet man bei den entsprechenden Substitutionen am Stickstoff- bzw. Sauerstoff-Oktett (vergl. Fig. 3, II und III) nach oben konkav gebrochene Linien, die ganz an die analogen Verhältnisse bei der Anlagerung von H-Kernen an den Kern oder an die Peripherie eines Ions erinnern. Letztere Tatsache ist ja von K. Fajans und G. Joos in der Weise gedeutet worden, daß die durch die hinzutretende positive Ladung bedingte Deformation um so geringer ist, je fester die Hülle, d. h. je kleiner die Refraktion bereits war. Bei dieser Betrachtung wird also angenommen, daß bei jeder Anlagerung sämtliche Elektronenbahnen der Hülle verfestigt werden, und dies ist für den in der Figur 1 zum Ausdruck kommenden Einbau der Ladungen in den Kern die einzige Möglichkeit. Auf Grund dieser Annahme wäre das Verhalten des Stickstoff- und des Sauerstoff-Oktetts bei der Substitution der H-Kerne durch die stärker verfestigend wirkenden C-Rümpfe auch ohne weiteres verständlich, während das Verhalten des Kohlenstoff-Oktetts als anomal angesehen werden müßte: obwohl nach jeder Substitution die Hülle als Ganzes fester wird, bedingt die nächste Substitution einen genau gleichen Effekt wie die vorhergehende.

Nun wurde ja im Falle der Anlagerung der wirksamen Ladungen an der Peripherie der Oktetts unter Entstehung neuer chemischer Bindungen die

stark bevorzugte Beanspruchung bestimmter Elektronenpaare angenommen. Von diesem Standpunkt aus läßt sich das eben erwähnte Verhalten des Kohlenstoff-Oktetts in Verbindungen in einfacher Weise nur so deuten, daß seine einzelnen Elektronenpaare weitgehend voneinander unabhängig sind, d. h. daß eine Veränderung eines der Paare, wie es etwa durch Substitution eines H-Kernes durch einen C-Rumpf bedingt wird, auf die Refraktion der übrigen Paare keinen merklichen Einfluß ausübt. Außerdem bestätigt aber die erwähnte Linearität die auf Grund des ganzen chemischen Verhaltens des Kohlenstoffs geläufige Gleichheit der 4 Elektronenpaare bei Gleichheit der 4 Substituenten.

Für diese aus dem Verhalten des Kohlenstoff-Oktetts bei Substitutionen von H-Kernen durch C-Rümpfe gefolgerte Gleichheit und weitgehende gegenseitige Unabhängigkeit der 4 Elektronenpaare des Kohlenstoff-Oktetts⁴³⁾ in gesättigten aliphatischen Verbindungen läßt sich eine weitere Stütze aus den Refraktionsdaten von chlosubstituierten Kohlenwasserstoffen ableiten. Die schon früher erwähnte Tatsache, daß man mit einem Wert für die „Atomrefraktion“ des Chlors und dementsprechend auch mit einem Wert für das an Kohlenstoff gebundene Chlor-Oktett auskommt, unabhängig davon, ob man die Werte aus chlorierten Kohlenwasserstoffen mit einem oder mehreren Chloratomen an einem Kohlenstoffatom ableitet, ist nämlich wiederum in einfacher Weise nur so zu deuten, daß bei der Substitution an einem Elektronenpaar des Kohlenstoff-Oktetts die übrigen Paare keine refraktometrisch bemerkbare Veränderung erleiden.

Diese Gleichheit der 4 Elektronenpaare des Kohlenstoff-Oktetts in chemischen Verbindungen ist von besonderem Interesse vom Standpunkt der heutigen Ansichten über die Struktur der Edelgase und des freien Kohlenstoffatoms.

Nach der jetzt aus spektroskopischen Gründen bevorzugten⁴⁴⁾ Auffassung von J. D. Main Smith⁴⁵⁾ und E. C. Stoner⁴⁶⁾ wird die äußere Elektronenhülle des Neons, also wohl auch die der neon-ähnlichen Ionen in 2,2 und 4 Elektronen mit den Quantenzahlen 2,1,1; 2,2,1 und 2,2,2 unterteilt. Bei dieser Verteilung lassen sich die Elektronen, etwa des C⁴⁻ nicht zu 4 gleich fest gebundenen Paaren kombinieren. Wenn somit im Methan 4 gleichwertige, also auch gleichquantige Elektronenpaare angenommen werden müssen, so folgt daraus, daß bei der Anlagerung der 4 H-Kerne an C⁴⁻ mindestens ein Teil der Elektronenbahnen der Neonhülle Änderungen ihres Quantenzustandes, also nicht etwa nur kontinuierliche, sondern auch diskontinuierliche Deformationen erfahren muß.

Von großem Interesse ist in dieser Hinsicht auch die Betrachtung der Bildung von Kohlenstoffverbindungen aus freien Kohlenstoffatomen. Die 4 Valenz-Elektronen dieses Atoms sind, wie aus spektroskopischen Gründen folgt, ungleich, und werden in dem Schema von Stoner und Smith 2 Gruppen von je 2 Elektronen mit den Quantenzahlen 2,1,1 und 2,2,1 zugeordnet. Die Gleichheit der Elektronen in Kohlenstoffverbindungen führt also auch hier zu dem Resultat, daß bei dem Eintritt eines Kohlenstoffatoms in chemische Verbindungen der Quantenzustand von mindestens 2 Elektronen

⁴³⁾ In dieser Gleichheit der Elektronenpaare des C-Oktetts und ihrer weitgehenden Unabhängigkeit voneinander liegt wohl einer der Hauptgründe für die Fähigkeit der Kohlenstoffatome, sich zu langen Ketten zu vereinigen.

⁴⁴⁾ vergl. A. Sommerfeld, Phys. Z. **26**, 70 [1925].

⁴⁵⁾ J. D. Main Smith, Chemistry and Industry **1924**, 323; Chemistry and Atomic Structure, London (1924).

⁴⁶⁾ E. C. Stoner, Phil. Mag. **48**, 719 [1924].

eine Veränderung erfährt. Dies zeigt von neuem⁴⁷⁾, wie wenig angebracht es ist, die Eigenschaften freier Atome in den Verbindungen unverändert wiederfinden zu wollen⁴⁸⁾.

8. Bedeutung der Inkonzanz der „Atomrefraktionen“ des Sauerstoffs und Stickstoffs.

Wenn man nun von dem hier verfolgten Gesichtspunkte aus die Nichtlinearität der Refraktionswerte der mit einer verschiedenen Zahl von H-Kernen und C-Rümpfen verbundenen Sauerstoff- und Stickstoff-Oktetts näher betrachtet, so ergeben sich zwei Möglichkeiten für ihre Deutung. Einerseits ist an die aus dem Stonerschen Schema zu folgernde Ungleichwertigkeit der 4 Elektronenpaare des O^{2-} - und des N^{3-} -Oktetts zu denken, andererseits daran, daß bei Substitution an einem Elektronenpaar auch die übrigen mehr oder minder in Mitleidenschaft gezogen werden.

Sind die Elektronenpaare des freien O^{2-} oder N^{3-} nicht gleich stark gebunden und besitzen diese somit verschiedene Deformierbarkeit, also auch verschiedene Refraktion, so ist die Verschiedenheit der Verfestigungseffekte bei der fortschreitenden Anlagerung von H-Kernen bzw. bei deren Substitution durch C-Rümpfe erklärlich. Man kann aber darüber hinaus auch die Form der nach oben konkaven Linien verstehen, wenn man bedenkt, daß im allgemeinen eine Anlagerung oder Substitution an Bahnen weniger stark gebundener Elektronen eine größere Deformationsenergie⁴⁹⁾ liefern wird, und daß deshalb die aneinander folgenden Anlagerungen bzw. Substitutionen an den verschiedenen Elektronenpaaren eines Oktetts zu- meist in der Reihenfolge zunehmender Bindungsfestigkeit erfolgen dürften und dementsprechend einen fortschreitend schwächeren optischen Effekt hervorrufen sollten⁵⁰⁾.

Außer oder neben diesem Faktor der Ungleichwertigkeit der Elektronenpaare kommt aber für die Erklärung der Nichtlinearität als zweites Moment noch in Frage, daß in den hier in Betracht gezogenen Fällen die Elektronenpaare des O^{2-} - und N^{3-} -Oktetts möglicherweise in stärkerem Maße voneinander abhängig sind als beim Kohlenstoff-Oktett⁵¹⁾. Würde z. B. bei dem Ersatz des ersten H-Kernes durch einen Kohlenstoffrumpf im Molekül des Ammoniaks nicht nur das unmittelbar beteiligte Elektronenpaar verfestigt werden, sondern auch die benachbarten (und besonders wohl die unbesetzten), so wäre bei der zweiten und erst recht bei den folgenden Sub-

⁴⁷⁾ vergl. dazu auch z. B. III., S. 2 und 39; IV., S. 18; ferner J. Franck, Z. El. Ch. **31**, 357 [1925].

⁴⁸⁾ Eine solche Auffassung liegt z. B. einer kürzlich erschienenen Arbeit von A. Hantzsch und H. Carlsohn, B. **58**, 1741 [1925], über die angebliche Additivität der Schmelzpunkte homöopolar gebauter Verbindungen zugrunde. Ich werde auf diese, sich unter anderem gegen die Deformationsvorstellung wendende Arbeit demnächst zurückkommen.

K. Fajans.

⁴⁹⁾ vergl. I., IV. und M. Born und W. Heisenberg, l. c.

⁵⁰⁾ Auf Grund dieser Deutung wäre zu erwarten, daß, wenn es möglich wäre, die fortschreitende Anlagerung von Kernen oder Rümpfen an das Kohlenstoff-Oktett ausgehend von freien C^{4-} zu verfolgen, auch hier eine Nichtlinearität zum Vorschein kommen würde. Die Gleichwertigkeit der 4 Elektronenpaare würde danach, die Richtigkeit der Auffassung von Stoner und Smith vorausgesetzt, nur für das symmetrische vollbesetzte Oktett gelten.

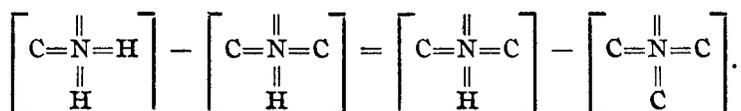
⁵¹⁾ In dem eingangs erwähnten Vortrag und Referat, Ch. Z. **48**, 403 [1924], wurde nur dieser Faktor berücksichtigt.

stitutionen ein geschwächter optischer Effekt zu erwarten, wodurch auch die nach oben konkave Form des Linienzuges erklärt wäre. Es scheint möglich zu sein, an Hand entsprechend gewählter Beispiele den Einfluß der erwähnten beiden Faktoren zu beurteilen, und wie in einer weiteren Mitteilung gezeigt werden soll⁵²⁾, lassen sich nicht alle Tatsachen mit der Annahme einer beträchtlichen gegenseitigen Abhängigkeit der Elektronenpaare voneinander in Einklang bringen, so daß die erwähnten Abweichungen von der Linearität wohl weniger hierauf als auf die Ungleichwertigkeit der einzelnen Elektronenpaare bei den Oktetts von Sauerstoff und Stickstoff⁵³⁾ zurückgeführt werden müssen.

Mit der eben vom Standpunkte des Atombaus und der Deformationstheorie gedeuteten, in Fig. 3 veranschaulichten Abstufung der Refraktionswerte verschiedener Oktetts steht nun die Tatsache in eindeutigem Zusammenhange, daß man bei der bisherigen Art der Zerlegung der Molrefraktion für Sauerstoff in Alkoholen und Äthern oder für Stickstoff in den drei Klassen der Amine verschiedene „Atomrefraktionen“ benutzen muß. Um das für den Fall des Stickstoffs einzusehen, wollen wir untersuchen, welche Bedingungen erfüllt sein müßten, damit man bei der bisherigen Art der Zerlegung mit einem Atomrefraktions-Wert für Stickstoff, also insgesamt mit nur drei Konstanten, nämlich C, H und N, für die drei Arten aliphatischer Amine auskommen könnte.

Vor allem sei hervorgehoben, daß man unter den in Wirklichkeit gegebenen Bedingungen bei der Zerlegung der Refraktionsdaten der drei Arten von Aminen fünf verschiedene Äquivalentwerte benutzen muß. Die nähere Wahl dieser Konstanten ist willkürlich, und es wäre in formaler und praktischer Hinsicht genau so zulässig, wenn man statt der bisherigen Art der Zerlegung, bei der man unter Beibehaltung der aus den Kohlenwasserstoffen abgeleiteten Atom-Äquivalente des Kohlenstoffs und Wasserstoffs drei verschiedene Äquivalentwerte für Stickstoff wählt, z. B. folgende Werte benutzen würde: die aus den Kohlenwasserstoffen bekannten Werte für das C-Atom und das an C gebundene H-Atom, nur einen Wert für das N-Atom und eigene Refraktionswerte für die an das primäre und an das sekundäre N-Atom gebundenen H-Atome.

Es sei nun, von der Wirklichkeit abweichend, angenommen, daß die drei N-Oktettwerte der Tabelle 2 (Fig. 3, II) sich auf einer geraden Linie anordnen ließen. Dann wäre:



Wie aus den Beziehungen der Tabelle 2 zu entnehmen ist, würde dann auch gelten:



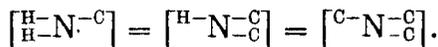
d. h., die drei in bekannter Weise abgeleiteten N-Werte würden zwar nicht gleich sein, aber ebenfalls linear aufeinanderfolgen. In diesem Falle würden,

⁵²⁾ vergl. auch C. A. Knorr, Dissertation, München 1925.

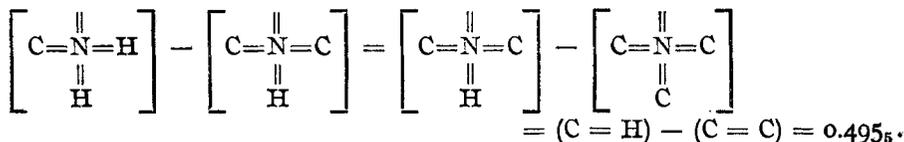
⁵³⁾ Von den vier Elektronenpaaren des Schwefel-Oktetts scheinen (vgl. l. c.) zwei gleichwertig zu sein.

wie man sich leicht überzeugen kann, vier Äquivalente ausreichend sein, die wiederum in verschiedener Weise gewählt werden könnten.

Mit drei Konstanten würde man endlich nur dann auskommen, wenn unter Beibehaltung der aus den Kohlenwasserstoffen bekannten C- und H-Äquivalente gelten würde:

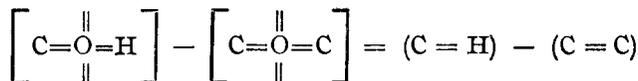


Das wäre aber, wie aus den Beziehungen der Tabelle 2 und 3 ohne weiteres ersichtlich ist, nur dann der Fall, wenn gelten würde:



Dies bedeutet, daß die 3 N-Oktettwerte nicht nur auf einer Geraden liegen müßten, sondern es müßte diese Gerade auch noch dieselbe Neigung aufweisen wie die die Werte der verschiedenen C-Oktetts (Fig. 3, I) verbindende Gerade. Das heißt aber, daß der Unterschied zwischen den verfestigenden Wirkungen des C-Rumpfes und des H-Kernes beim Stickstoff-Oktett konstant und gleich dem beim Kohlenstoff-Oktett sein müßte; was aber, wie Fig. 3, III lehrt, nicht der Fall ist.

Ganz ähnlich ergibt sich für Sauerstoff, daß die Refraktions-Äquivalente des Alkohol- und Äther-Sauerstoffatoms unter Benutzung eines einzigen H-Refraktionswertes nur dann gleich sein könnten, wenn



wäre, was infolge der verschiedenen Deformierbarkeit des O- und C-Oktetts ebensowenig wie beim Vergleich des N- und C-Oktetts zutrifft.

Die Ausführungen dieses Kapitels dürften von neuem zeigen, daß, während in formaler und praktischer Hinsicht die Bindungs- und Oktett-Refraktionen den bisherigen Atom-Äquivalenten gleichwertig sind, in physikalischer Hinsicht den ersteren eine durchsichtigere und tiefere Bedeutung zukommt als den letzteren. Wie in einer weiteren Arbeit gezeigt werden wird, lassen sich die in Obigem besprochenen Beziehungen zwischen den einzelnen Oktett-Werten sowohl vermehren als auch zum Teil praktisch verwerten.

Zusammenfassung.

1. Die Molrefraktionen organischer Verbindungen werden unter Zugrundelegung der Lewis-Langmuirschen Annahmen über die Verteilung der Elektronen in den Molekülen in Bindungs- und Oktett-Refraktionen zerlegt, und es werden die Beziehungen zwischen diesen und den bisherigen „Atom-Refraktionen“ angegeben.

2. Zwischen den Refraktionswerten eines Oktetts, an das verschiedene Liganden angelagert sind, lassen sich Beziehungen feststellen, die vom Standpunkt der „Deformationstheorie“ gedeutet werden.

3. Die deformierende (verfestigende) Wirkung eines an die Oktetts von C, N, O, S, F und Cl angelagerten C-Rumpfes ist stärker, die eines an

die großen Oktetts von Br und J angelagerten C-Rumpfes schwächer als die entsprechende Wirkung eines H-Kernes.

4. Die Additivität der Molrefraktion aliphatischer gesättigter Kohlenwasserstoffe unter Benutzung je eines Refraktions-Äquivalenten für das C- und H-Atom (bzw., was theoretisch befriedigender ist, je eines Bindungsrefraktionswertes für die (C=C)- und (C=H)-Bindung) bedeutet im Licht der Elektronentheorie Folgendes: Bei Veränderung eines der vier gleichwertigen Elektronenpaare des an vier gleiche Liganden gebundenen Kohlenstoff-Oktetts infolge einer Substitution an diesem Elektronenpaar erfahren die übrigen Paare keine refraktometrisch nachweisbare Beeinflussung.

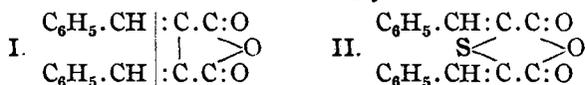
5. Die Tatsache, daß man bei der bisherigen Zerlegung der Molrefraktion von Äthern und Alkoholen bzw. von den 3 Arten aliphatischer Amine mehr als 3 Atomrefraktions-Äquivalente (z. B. C, H und N) braucht, rührt einerseits daher, daß aufeinanderfolgende gleichartige Substitutionen am O- bzw. N-Oktett ungleiche Änderungen der Refraktion bedingen, andererseits daher, daß diese Änderungen von den durch gleiche Substitution bedingten Änderungen im Falle des C-Oktetts verschieden sind.

6. Die ungleiche optische Auswirkung aufeinanderfolgender gleichartiger Substitutionen am O- oder N-Oktett dürfte in erster Linie daher rühren, daß nach dem Verteilungsschema der Elektronen von J. D. Main Smith und E. C. Stoner die 8 Elektronen der Neon-Hülle sich nicht zu vier gleichwertigen Elektronenpaaren gruppieren lassen.

42. Hans Stobbe, Gustav Ljungren und Joachim Freyberg: Eine Parallele zwischen Diphenyl-fulgid und Dibenzal- thiodiglykolsäure-anhydrid.

(Eingegangen am 24. Dezember 1925.)

Während die Diphenyl-fulgensäure (Dibenzal-bernsteinsäure) schon beim Übergießen mit kaltem Acetylchlorid zu dem Diphenyl-fulgid (I)¹⁾ anhydriert wird, ist die vollständige Überführung der Dibenzal-thiodiglykolsäure²⁾ in ihr Anhydrid (II) erst nach 6–8-stdg. Kochen mit Acetylchlorid zu erreichen. Beide Anhydride haben im Gegensatz zu



ihren farblosen Dicarbonsäuren eine leuchtend citronengelbe Farbe. Sie sind im krystallinischen Zustande gegenüber den Atmosphärien gleich beständig, zeigen jedoch in ihren Lösungen ein sehr abweichendes Verhalten. Das Diphenyl-fulgid bleibt in seiner dunkel aufbewahrten benzolischen Lösung nach Verlauf von 4 Wochen unverändert; das Dibenzal-thiodiglykolsäure-anhydrid wird dagegen unter denselben Bedingungen stetig hydratisiert. So fielen beispielsweise aus einer Lösung von 1,5 g Thioanhydrid in 50 ccm über Natrium getrocknetem Benzol beim Verweilen in einem

¹⁾ Stobbe und Naoûm, B. 37, 2244 [1904].

²⁾ Lovén, B. 18, 3242 [1885]; Hinsberg, J. pr. [2] 84, 192 [1911].