

Dass das hier Vorgetragene bei der Assimilation der grünen Pflanzen im Chlorophyllkorn sich in identischer Weise zutrage, ist eine Folgerung, die vielleicht nicht logisch zwingend ist im strengen Wortsinn, aber es ist eine natürlich sich anbietende Folgerung, an der die Pflanzenphysiologie nicht wird vorbeigehen können.

Unsere nächste Aufgabe muss es sein, die sehr geringen Umsätze heraufzusetzen und schliesslich die Photolyse der Kohlensäure *in vitro* zu einer fortlaufenden zu machen.

Zürich, Physikal.-chemisches Laboratorium der E. T. H.,
August 1938.

122. Über die Bestimmung der Molekulardispersion mit dem *Abbe*-Refraktometer

von H. Waldmann.

(15. VIII. 38.)

Zur Ermittlung der Refraktion von organischen Flüssigkeiten oder tiefschmelzenden Verbindungen wird heute im organisch-chemischen Laboratorium fast ausschliesslich das handliche Refraktometer nach *Abbe* verwendet; einerseits, weil sich damit die Messungen in denkbar kürzester Zeit und ohne Anwendung von weiteren Hilfsmitteln, wie etwa monochromatischen Lichtquellen, durchführen lassen, andererseits, weil die benötigte Substanzmenge recht klein ist. Meist begnügt man sich mit der Bestimmung des Brechungs-exponenten für die Natriumlinie n_D , ohne damit aber die an sich vielseitige Verwendbarkeit des Instrumentes vollständig auszunützen. Die Benützer machen im allgemeinen viel zu wenig von der Möglichkeit Gebrauch, die für die Achromatisierung der Grenzlinie der Totalreflexion erforderliche Kompensatorumdrehung für die Bestimmung der mittleren Dispersion [$n_F - n_C$] auszuwerten. Damit wird eine Messung, die dem Chemiker über die Konstitution der untersuchten Verbindungen unter Umständen wichtige Aufschlüsse zu geben vermag, vernachlässigt, wahrscheinlich darum, weil sich an die Ablesung eine kleine Rechnung anschliesst, die aber mit Hilfe der

Bei dieser äussersten Lichtstärke, extremer Absorption und kürzester Lebensdauer der Phototropen kämen 3×10^6 Dunkelmolekeln auf eine phototrope Molekel.) Nun ist z. B. Mbl in unseren Versuchen in der beiläufigen Konzentration von 1×10^{-4} Mol/l im Wasser vorhanden, in der Geraniol-Phase etwa von gleicher Grössenordnung. Dann findet also jede $h\nu$ -tragende Chlorophyll-Molekel 10^6 Mbl-Molekeln um sich. Mit irgend-anderen in analytischer Konzentration vorhandenen Reaktionspartnern ist das Verhältnis ähnlich. Es besteht also unter normalen Umständen keine Gefahr, dass die Ladung der Phototropen nicht augenblicklich einen Partner zur Hand hätte.

von der Herstellerfirma jedem Instrument beigegebenen Tabelle ausserordentlich rasch und einfach durchgeführt werden kann.

Zweck dieser Arbeit ist, auf eine weitere, bisher unbekannte Verwendungsmöglichkeit des genannten Instrumentes aufmerksam zu machen. Die erwähnte Messung der mittleren Dispersion ist aus dem Grunde weniger interessant, weil das Ergebnis, die Differenz $n_F - n_C$, ohne Kenntnis der einzelnen Brechungsindices n_F und n_C zustande kommt. Ohne letztere ist aber die Dispersionsbestimmung z. B. nicht zur Berechnung der Molekulardispersion verwertbar. Diese wird bekanntlich in viel stärkerem Masse durch Konstitutions-eigenheiten organischer Verbindungen beeinflusst, als die häufiger verwendete Molekularrefraktion, und besitzt dadurch erhebliches theoretisches Interesse¹⁾. Durch Verwertung einer Reihe von Beobachtungen an grösserem Versuchsmaterial ist es gelungen, mit Hilfe der üblichen Messungen am *Abbe*-Refraktometer und nachfolgender einfacher Rechnung einen Weg zu finden, der für die Bedürfnisse der Organiker mit vollständig genügender Genauigkeit zur Ermittlung des wichtigen Wertes der Molekulardispersion bzw. spezifischen Dispersion führt.

Der mathematische Ausdruck der spezifischen Dispersion²⁾ ist die Differenz der spezifischen Refraktionen für 2 verschiedene Spektrallinien, meist H_α und H_γ oder H_α und H_β . Ihre Bestimmung erfordert die Kenntnis der Brechungsindices für die genannten Wellenlängen. Hier erhebt sich die Frage, ob das *Abbe*-Refraktometer ohne Zuhilfenahme von weiteren Nebenapparaten zur Ermittlung der spezifischen Dispersion, oder der Brechungsindices anderer, z. B. der angeführten Wellenlängen herangezogen werden könne. Wie bekannt, dient das Instrument beim Arbeiten mit weissem Licht ausschliesslich zur Bestimmung des Brechungsindex für die *D*-Linie und wie oben erwähnt noch der mittleren Dispersion [$n_F - n_C$] aus der Kompensatorstellung. Wie mit Hilfe dieser beiden einfachen Messungen das gestellte Problem gelöst werden kann, soll im folgenden näher erörtert werden³⁾.

¹⁾ *F. Eisenlohr*, *Spektrochemie organischer Verbindungen* (1912); ferner *W. Hückel*, *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*, 2. A. (1935), Bd. 2, S. 83 ff.

²⁾ In den folgenden Ableitungen soll der spezifischen Dispersion der Vorzug vor der Molekulardispersion gegeben werden, da sie als die vom Molekulargewicht unabhängige Grösse die übersichtlichere mathematische Behandlung gestattet und aus diesem Grund für Vergleichszwecke besser geeignet ist, als die Molekulardispersion.

³⁾ Ein Verfahren, um mit dem *Abbe*-Refraktometer auch Brechungsindices für andere Wellenlängen als die *D*-Linie ermitteln zu können, ist von *L. E. Dodd* mitgeteilt worden (*Calibration of the Abbe refractometer with compensating prisms, to measure refractive index for any wave length. Rev. Sci. Instr. [N. S.]* **2**, 466 (1931)). Leider ist die Originalarbeit in der Schweiz bisher nicht zugänglich, so dass sie hier nicht weiter berücksichtigt werden kann. Es ist auch nicht bekannt, ob oder inwieweit die wahrscheinlich allgemeiner gültigen Ableitungen von *Dodd* die hier entwickelten Gedankengänge be-

Die Grundlage für die Ableitung der spezifischen Dispersion aus dem Brechungsindex n_D und der mittleren Dispersion [$n_F - n_C$] beruht auf der Auffindung einer Regelmässigkeit im Verlauf der Dispersionskurve. In den meisten Fällen weisen farblose organische und auch anorganische Verbindungen im sichtbaren Spektralgebiet normale Farbenzerstreuung auf, d. h. mit abnehmender Wellenlänge eine mehr oder weniger stark progressive Zunahme des Brechungsexponenten. Graphisch dargestellt verlaufen solche Dispersionskurven bei ähnlicher Kurvenform ganz verschieden steil. Betrachtet man ein genügend enges Spektralgebiet, so zeigt sich im relativen Verlauf der Dispersionskurven verschieden stark zerstreuer Verbindungen eine weitgehende Übereinstimmung. Diese Ähnlichkeit der relativen Dispersionsverhältnisse lässt sich rechnerisch erfassen: Vergleicht man bei einer normal dispergierenden Substanz die Farbenzerstreuungen zwischen den Linien C und D und D und F miteinander, indem man das Verhältnis:

$$\frac{n_D - n_C}{n_F - n_C} = Q \quad (1)$$

bildet, so findet man ausschliesslich Werte um 0,3. Aus einem Untersuchungsmaterial von 100 organischen Substanzen der verschiedensten Körperklassen wurde als Mittelwert für diesen Quotienten der Dispersionen $Q = 0,286$ gefunden, während als extremste Werte $0,321$ (*d*-Limonen) = +12% und $0,257$ (o-Fluornitrobenzol, Phenylsenföl) = -10% in den Kreis der Betrachtungen gezogen wurden¹⁾. In Fig. 1, S. 1056, sind die obigen Grenzwerten entsprechenden Kurven in relativen Masseinheiten, d. h. $n_F - n_C = 1$ und $n_D - n_C$ als Bruchteil davon gegen die Wellenlängenabstände $C-D-F$ dargestellt: Diese beiden äussersten Kurven umhüllen ein relativ enges Gebiet (schraffiert), in welchem sämtliche anderen entsprechenden Kurven der weit über 100 in Betracht gezogenen Verbindungen liegen.

Im folgenden wird gezeigt, wie diese Tatsache dazu benutzt werden kann, um aus den experimentell ermittelten Werten n_D einer-

rühren. — Abgesehen von diesen rechnerischen Methoden ist es bei genauer Kenntnis der konstruktiven Grundlagen des *Abbe*-Refraktometers und mit einiger experimenteller Erfahrung durchaus möglich, unter Verwendung starker monochromatischer Lichtquellen die Brechungsindices auch für andere Wellenlängen zu messen. Die erreichbare Genauigkeit ist jedoch gering und der Aufwand hinsichtlich Apparatur, Zeit und mathematischen Anforderungen übersteigt im allgemeinen die Möglichkeiten des organischen Chemikers.

¹⁾ Für Q_{Pyridin} wurde nach den Werten von *Brühl* (1895) 0,237 gefunden; da *Brühl* unter Umständen kein ganz reines Pyridin in Händen gehabt hat, wurde dieser Q -Wert nicht als Extremwert berücksichtigt. Diese Konstanten sollen an nach neuesten Verfahren gereinigtem Pyridin nachgeprüft werden. — Die wenigen andern nicht gefärbten Verbindungen mit abweichendem Verhalten sind weiter unten erwähnt (S. 1060).

seits und der mittleren Dispersion $[n_F - n_C]^1$) andererseits die Brechungsindices n'_F und n'_C ²⁾ zu extrapolieren. Die Gleichung (1) aufgelöst nach n_C ergibt:

$$n'_C = n_D - Q \cdot [n_F - n_C]. \quad (2)$$

Ganz analog kann aber auch n_F extrapoliert werden, da

$$\frac{n_D - n_C}{[n_F - n_C]} + \frac{n_F - n_D}{[n_F - n_C]} = Q + \frac{n_F - n_D}{[n_F - n_C]} = 1,$$

und somit

$$n'_F = n_D + (1 - Q) \cdot [n_F - n_C]. \quad (3)$$

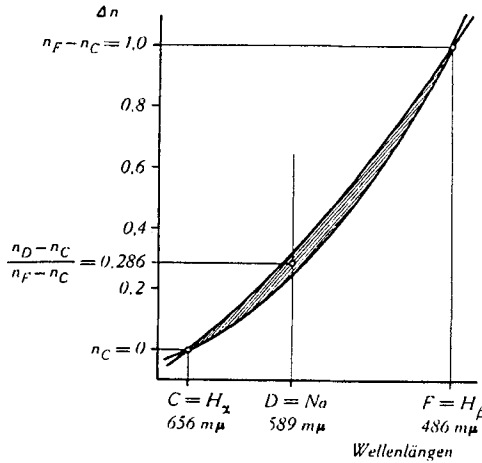


Fig. 1.

Damit ist die eingangs erwähnte Forderung erfüllt, auf einfache Weise die für die Berechnung der spezifischen Dispersion notwendigen Daten zu erhalten. — Die ausführliche Ableitung wurde in diesem Fall für die Wellenlängen $C = H_\alpha$ ($656,3 \text{ m}\mu$), $D = Na$ ($589,3 \text{ m}\mu$) oder $D_3 = He$, ($587,6 \text{ m}\mu$) und $F = H_\beta$ ($486,1 \text{ m}\mu$) durchgeführt; sie lässt sich aber auch ohne weiteres auf andere Spektralbereiche (Wellenlängenintervalle) übertragen, z. B. H_α bis H_γ . Allerdings ist dabei mit einer erheblichen Streuung der Q' -Werte zu rechnen, was infolge des niedrigen Absolutwertes von $Q' = \frac{n_D - n_C}{n_{C'} - n_C} = 0,15 - 0,20$ die extrapolierten Brechungsindices mit beträchtlichen Fehlern behaftet würde.

Die Wahl des Wellenlängenintervalls C bis F erfolgte hauptsächlich im Hinblick auf die Leistungsfähigkeit des *Abbe*-Refraktometers bezüglich Dispersionsmessungen.

¹⁾ $[n_F - n_C]$ in eckigen Klammern ist das Symbol für die aus der Kompensatorstellung ermittelte mittlere Dispersion.

²⁾ Zur Unterscheidung der wirklich gemessenen Werte von n_F und n_C sollen die mit dem Mittelwert von Q extrapolierten Brechungsindices mit n'_F und n'_C bezeichnet werden.

Sie wurde von *Ernst Abbe*¹⁾ selbst sehr genau untersucht. Er führt darüber folgendes aus: Die Genauigkeit der Messung der Farbenzerstreuung mit Hilfe des Kompensators — es handelt sich um die Auslöschung der farbigen Säume der Grenzlinie der totalen Reflexion durch 2 um ihre gemeinsame Achse gegeneinander verdrehbare, für die *D*-Linie geradsichtige *Amici*-Prismen — ist bei Verwendung von monochromatischem Licht unter Kompensation auf die Grenzlinie der totalen Reflexion für n_D sehr gross und einzig durch die Ablesefehler beeinflusst. Bei Verwendung von weissem Licht entspricht die Einstellung der Farbensauslöschung ungefähr der Vereinigung der Spektrallinien *F* und *C* mit der Grenzlinie von n_D und erreicht — unter Berücksichtigung der durch weisses Licht bedingten, etwas verminderten Einstellschärfe — eine Genauigkeit bis auf 1,5 bis höchstens 2% vom Absolutwert der auf 5 Dezimalstellen anderweitig, z. B. mit dem *Pulfrich*-Refraktometer gemessenen Dispersion.

Die Genauigkeit dieser Dispersionsmessungen ist dem nur innerhalb gewisser Grenzen gültigen Verhältnis $Q = 0,286$ weit überlegen. Dieses gestattet immerhin unter günstigen Umständen die Extrapolation der Brechungsindices n_F und n_C mit einer Sicherheit, die der absoluten Messgenauigkeit des *Abbe*-Refraktometers, das sind 2—3 Einheiten der 4. Dezimalstelle, gleichkommt.

Unter Voraussetzung einer zulässigen Abweichung von $\pm 0,0003$ von den wahren Refraktionswerten, erhält man die Brechungsindices n'_F und n'_C richtig innerhalb der nachstehend aufgeführten Variationsbreite für den jeder Verbindung eigentümlichen Wert Q :

mittlere Dispersion:		Grenzen der charakteristischen Q -Werte:
niedrig	{ 0,00500	0,226—0,346
	{ 0,01000	0,256—0,316
mittel	{ 0,02000	0,271—0,301
hoch	{ 0,05000	0,280—0,292

Von den untersuchten 140 Substanzen (s. Tab. 1) entfallen 62% auf die aliphatischen, alicyclischen und hydroaromatischen Verbindungen; 82% derselben besitzen eine Dispersion unter 0,01000. Bei über 80% der Körper mit niedriger Dispersion liegt der charakteristische Q -Wert über dem Durchschnitt 0,286. Von den stark farbenzerstreuenden, d. h. vorwiegend aromatischen Verbindungen weisen nur 10% einen über dem Durchschnitt liegenden charakteristischen Q -Wert auf. Für die Verbindungen mit niedriger Dispersion bis 0,01000 ist die Fehlergrenze von $\pm 0,0003$ durchwegs innegehalten. Mit zunehmender Dispersion steigt die Fehlermöglichkeit proportional derselben an und erreicht, unter Annahme ungünstigster Verhältnisse, für $n_F - n_C = 0,03000$ den Wert $\pm 0,0010$; in den meisten Fällen beträgt die mittlere Abweichung jedoch nur ungefähr $\frac{2}{3}$ des maximal möglichen Fehlers.

Für das richtige Arbeiten des *Abbe*-Refraktometers ist das Vorliegen von Körpern mit normaler Dispersion Bedingung. Dieselbe Forderung ist für die Gültigkeit des oben abgeleiteten Quotienten Q zu stellen. Bei Verbindungen mit anomaler Dispersion im Sichtbaren

¹⁾ *Ernst Abbe*, Neue Apparate zur Bestimmung des Brechungs- und Zerstreungsvermögens fester und flüssiger Körper, Jena 1874. — Hinsichtlich der Genauigkeit der von den Herstellerfirmen den *Abbe*-Refraktometern beigegebenen Dispersionstabellen vgl. *L. E. Dodd*, *J. Opt. Soc. America* **22**, 477 (1932).

Tabelle 1.

Kohlenwasserstoffe und Halogenderivate	Alkohole, Äther Phenole	Aldehyde und Ketone
Aliphatische Verbindungen:		
n-Hexan 0,283	Äthylalkohol 0,291	Chloral 0,293
n-Hexen 0,284	i-Butylalkohol 0,29	Acetal 0,304
Hexadien-2,4 0,271	Trimethylcarbinol 0,308	Acrolein 0,280
Tripropylmethan 0,297	n-Octylalkohol 0,313	n-Heptylaldehyd 0,301
Dodecan 0,291	Äthyl-propyl-äther 0,297	Aceton 0,308
Cetyljodid 0,302	Chlormethyläther 0,290	Methyl-isopropylketon 0,313
Tetrachlorkohlenstoff 0,311		Methyl-isobutylketon 0,264
Acetylentetramid 0,280		Mesityloxyd 0,295
sym. Difluor-tetrachloräthan 0,273		Pseudojonon 0,264
Alicyclische und hydroaromatische Verbindungen:		
d-Limonen 0,321	Cyclo-propylcarbinole:	Carvon 0,279
Sabinen 0,285	Äthyl- 0,288	α-Jonon 0,28
trans 1,2,4,5-Tetramethyl-cyclo-hexan 0,279	Propyl- 0,290	β-Jonon 0,28
Dekahydro-naphthalin 0,290	Isobutyl- 0,262	o-Meth.-cyclo-hexanon 0,313
Cyclische KWSte.:	Di-isopropyl- 0,279	Cyclische Ketone, Diketone
Methyl-cyclo-pentan 0,276	Butyl-isobutyl- 0,266	C ₅ 0,30 —
Cyclo-hexan 0,271	Di-isobutyl- 0,288	C ₆ 0,30 —
Cyclo-octan 0,31		C ₈ 0,30 —
C ₁₄ 0,30		C ₁₄ 0,30 —
C ₁₅ 0,29		C ₁₅ 0,30 —
C ₁₆ 0,29		C ₁₆ 0,29 0,30
C ₁₇ 0,29		C ₁₇ 0,30 —
C ₁₈ 0,29		C ₂₄ — 0,30
C ₂₂ 0,29		C ₂₆ — 0,29
C ₂₆ 0,31		C ₂₈ — 0,29
C ₃₀ 0,30		C ₃₀ 0,29 0,30
		C ₃₂ — 0,30
		Muscon 0,27
Aromatische Verbindungen:		
Benzol 0,289	Benzylalkohol 0,282	Benzaldehyd 0,292
p-Xylol 0,292	Phenol 0,294	Zimtaldehyd 0,259
Styrol 0,274	Anisol 0,280	Acetophenon 0,272
β-Methyl-styrol 0,30	p-Fluorphenetol 0,312	Benzophenon, stab. 0,305
Hydrinden 0,289	α-Naphthol 0,268	Benzoylacetone-äthyl-äther 0,275
Naphthalin 0,265		α-Tetralon 0,263
Δ ¹ -Dihydro-naphthalin 0,277		α-Hydrindon 0,271
Brombenzol 0,280		
Benzylchlorid 0,27		
α-Bromnaphthalin 0,271		
Heterocyclische Verbindungen:		
Grundkörper, KWSte.		Furfurol 0,276
Diäthylendioxyd 0,300		
Pyrrrol 0,282		
Pyridin ¹⁾ 0,237		
α-Methylpyridin 0,281		
Piperidin 0,284		
Chinolin 0,272		
Cyclo-octomethylenimin 0,29		
Thiophen 0,282		

¹⁾ Siehe Anm. 1, S. 1055.

Tabelle 1.

Carbonsäuren, Ester und Derivate	Stickstoffverbindungen Amine, Nitrokörper usw.	Verschiedene Verbindungen
Essigsäure-anhydrid 0,297	Triäthylamin 0,282	Schwefelkohlenstoff 0,271
Propionsäure-methylester 0,289	tert. Butylamin 0,286	Allylsenföf 0,312
Milchsäure 0,298	Nitromethan 0,281	Diäthylsulfat 0,293
n-Buttersäure 0,301	Isobutylnitrit 0,282	Phosphorsäure-triäthylester 0,30
n-Buttersäure-äthylester 0,299	Methyl-n-hexylketoxim 0,296	Tri-n-butylphosphin 0,29
Heptylsäurechlorid 0,304		
Caprylsäure 0,315		
Malonsäure-dimethylest. 0,288		
Bernsteinsäure-dimethylester 0,293		
Sebacinsäure-diäthylester 0,283		
Cyclohexan-1,1-dicarbon-säure-dimethylester 0,287	Cyclo-octanon-oxim 0,29 Cyclo-pentadecanon-oxim 0,29	
Benzoessäure-äthylester 0,303	Benzylamin 0,279	Thiophenol 0,277
Zimtsäure-methylester 0,267	Benzonitril 0,281	Phenylsenföf 0,257
Zimtsäure-äthylester 0,271	Anilin 0,274	
Atropasäure-äthylester 0,264	m-Bromanilin 0,266	
α -Methylzimtsäure-äthylester 0,280	o-Toluidin 0,273	
Phenylvinylacetat 0,258	Nitrobenzol 0,276	
Benzoylchlorid 0,279	o-Fluor-nitrobenzol 0,257	
Anorganische Verbindungen und Glasarten:		
Wasser	0,308 ¹⁾	
Flussspat, CaF ₂	0,296 (Schönrock ²⁾)	
Steinsalz, NaCl	0,286 (Martens, Langley, Paschen) ²⁾	
Diamant	0,287 (Wülfing) ²⁾	
gewöhnliches Silicat-Kronglas, Nr. 0203		0,298 ³⁾
schweres Silicat-Flintglas, Nr. 0198		0,279 ³⁾
¹⁾ Landolt-Börnstein, 5. A., Tab. 174 Eg. W. III, Tilton und Taylor. ²⁾ Landolt-Börnstein, 5. A., Tab. 167 H. W. ³⁾ Schmelzen von Schott & Gen., Jena, nach Chemikerkalender 1928, III, 217.		

handelt es sich fast durchwegs um Farbstoffe, deren Refraktion mit dem *Abbe*-Refraktometer an sich nicht gemessen werden kann, also auch die Bestimmung der Molekulardispersion in der angegebenen Art hinfällig wird.

Das der Ableitung des Quotienten Q zugrunde liegende Zahlenmaterial entstammt dem physikalisch-chemischen Tabellenwerk von *Landolt-Börnstein*¹⁾, hauptsächlich Tabelle 182. Eine Übersicht der untersuchten Substanzen mit dem für jede Verbindung charakteristischen Wert Q findet sich in Tabelle 1. Sie gibt ein anschauliches Bild von den relativ geringen Änderungen der Q -Werte, trotz extremer Heterogenität des Materials. Bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt wurden Verbindungen, deren Brechungsindices nur auf 4 Stellen bekannt sind, vor allem die Reihe der hochgliedrigen Ringverbindungen²⁾, bei welchen ausserdem nur interpolierte Werte für n_F und n_C vorliegen. Eine weitere, allerdings geringe Anzahl von Verbindungen³⁾, einige Cyclo-propylcarbinole⁴⁾, Tetrahydro-chinolin, wurden überhaupt ausgeschlossen, weil infolge der ganz extremen Werte von Q (0,15, 0,45 bis 0,76) das Vorliegen einer normalen, stetigen Dispersionskurve nicht angenommen werden kann; dieser Befund wurde soweit möglich erhärtet durch Einbezug von $n_{D'}$ in die Berechnung.

Ausführung der Messungen:

Man ermittelt wie üblich mit weissem Licht n_D und berechnet aus der für Farbfreiheit der Grenzlinie der Totalreflexion bedingten Kompensatorstellung (Z ; $\cos Z = \sigma$) an Hand der jedem Instrument beigegebenen Tabelle nach der Formel

$$A + B \cdot \sigma = n_{H\beta} - n_{H\alpha} = [n_F - n_C]$$

die mittlere Dispersion. Aus diesen Daten extrapoliert man auf Grund der S. 1056 gegebenen Ableitung, also mit Hilfe des Faktors $Q = 0,286$ die Brechungsindices n'_C und n'_F . Die erforderlichen Gleichungen seien nochmals angeführt:

$$\begin{aligned} n'_C &= n_D - Q \cdot [n_F - n_C] &&= n_D - 0,286 [n_F - n_C] \\ n'_F &= n_D + (1 - Q) \cdot [n_F - n_C] &&= n_D + 0,714 [n_F - n_C], \text{ oder } n'_C + [n_F - n_C]. \end{aligned}$$

Diese zu subtrahierenden bzw. zu addierenden Glieder 0,286 $[n_F - n_C]$ und 0,714 $[n_F - n_C]$ lassen sich im voraus für alle möglichen Werte von $[n_F - n_C]$ berechnen (vgl. die Tafel am Schluss der Arbeit).

¹⁾ *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Auflage, Hauptwerk und 1.—3. Ergänzungswerk.

²⁾ *L. Ruzicka, M. Stoll, H. W. Huyser und H. A. Boekenoogen*, *Helv.* **13**, 1152 (spez. 1184) (1930).

³⁾ Siehe Anm. 1, S. 1055.

⁴⁾ *J. Henry*, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **40**, 647 (1931); von 9 untersuchten Verbindungen zeigen 3 total abnormale Werte.

Für die Berechnung der Molekular- bzw. spezifischen Refraktion kommt einzig die auf theoretischer Grundlage aufgebaute Formel von *Lorentz-Lorentz* in Frage, die z. B. für n_D folgendermassen lautet:

$$\sum_D = \frac{1}{s} \cdot \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2},$$

worin s das spezifische Gewicht oder, wie es dem Organiker geläufiger ist, die Dichte bedeutet. Die spezifische Dispersion für das Spektralgebiet C bis F , Σ_{F-C} , stellt sich — wie früher schon erwähnt — aus der Differenz der spezifischen Refraktionen für die Brechungsindices n_C und n_F , bzw. in der Schreibweise der berechneten Werte n'_C und n'_F , wie folgt dar:

$$\begin{aligned} \Sigma_{F-C} &= \Sigma_F - \Sigma_C = \frac{1}{s} \cdot \frac{n'_F{}^2 - 1}{n'_F{}^2 + 2} - \frac{1}{s} \cdot \frac{n'_C{}^2 - 1}{n'_C{}^2 + 2} \\ &= \frac{1}{s} \left[\frac{n'_F{}^2 - 1}{n'_F{}^2 + 2} - \frac{n'_C{}^2 - 1}{n'_C{}^2 + 2} \right]. \end{aligned} \quad (4)$$

Trotz des kompliziert erscheinenden Ausdruckes für die spezifische Dispersion kann die rechnerische Arbeit auf ein Minimum reduziert werden durch Zuhilfenahme des Refraktometrischen Hilfsbuches von *Roth* und *Eisenlohr* (1911)¹⁾, wo für alle Brechungsindices zwischen 1,300 und 1,720 die Logarithmen des Refraktionsausdruckes $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ zu finden sind. Man muss sich nur noch die Mühe nehmen, die den Brechungsindices n'_F und n'_C entsprechenden Numeri aufzuschlagen, die Differenz zu bilden und nachher entweder logarithmisch oder mit dem Rechenschieber durch die Dichte zu dividieren. Bei Verwendung der extrapolierten Brechungsindices n'_F und n'_C zur Berechnung der spezifischen Dispersion wurde die Beobachtung gemacht, dass starke Abweichungen der berechneten Grössen von den gemessenen n_F und n_C zu sehr geringen Differenzen der Endwerte führen, wie nachstehend an einigen Beispielen gezeigt wird (Nrn. 7, 10, 11 und 12 der Tab. 2). Worauf diese sehr schätzenswerte, selbsttätige Korrektur beruht, müsste rechnerisch untersucht werden.

Tabelle 2 gibt eine Reihe völlig durchgerechneter Beispiele. Die Verbindungen sind nach steigenden Werten der mittleren Dispersion $[n_F - n_C]$ geordnet. Die Kolonnen 2—4 und 8 enthalten die experimentellen Daten, von denen diejenigen Zahlenangaben, welche die Grundlage für die Berechnung von n'_F und n'_C bilden, nämlich n_D und $[n_F - n_C]$, durch besonderen Druck hervorgehoben sind. Die Brechungsindices sind aus den fünfstelligen Werten der Tabelle im *Landolt-Börnstein* auf 4 Dezimalen abgerundet worden, damit die Angaben mit der Messgenauigkeit des *Abbe*-Refraktometers übereinstimmen. Spalte 6 enthält den für die untersuchte Verbindung typischen Quotienten Q , während in Kolonne 7 die mit Hilfe des Mittelwertes für $Q = 0,286$ abgeleiteten Brechungsindices n'_F und n'_C eingetragen sind. In Kolonne 9 finden sich die Abweichungen der

¹⁾ Nach einer Privatmitteilung von Dr. *M. Furter*, Zürich, soll das im Buchhandel vergriffene Refraktometrische Hilfsbuch in kurzer Zeit Neubearbeitet wiederherausgegeben werden.

Tabelle 2.

Nr.	Substanz (1)	i^0 (2)	n_D (3)	$[n_F - n_C]$ (4)	$n_D - n_C$ (5)	Mittelwert $= 0,286$ (6)	n'_F, n'_C (7)	n_F, n_C (8)	Diff. ber. - beob. $\times 10^4$ (9)	$\left(\frac{n'_F - 1}{n'_F + 2} - \frac{n'_C - 1}{n'_C + 2}\right) 10^2$ (10)	Diff. ber. - beob. in % (11)
1	Wasser	20	1,3330	0,00597	0,00184	0,308	1,3373 1,3313	1,3371 1,3312	+ 2	0,335	0,332 + 0,9
2	tert. Butylamin	18	1,3794	0,00700	0,00200	0,286	1,3844 1,3774	1,3844 1,3774	± 0	0,381	0,381 0
3	Caprylsäure	21	1,4268	0,00755	0,00238	0,315	1,4322 1,4246	1,4319 1,4244	+ 3	0,398	0,395 + 0,8
4	Piperidin	18,7	1,4535	0,00892	0,00253	0,284	1,4599 1,4510	1,4599 1,4510	± 0	0,458	0,458 0
5	Cetyljodid	20,5	1,4824	0,01022	0,00309	0,302	1,4897 1,4795	1,4895 1,4793	+ 2	0,514	0,518 - 0,8
6	<i>d</i> -Limonen	19,6	1,4727	0,01137	0,00365	0,321	1,4808 1,4694	1,4804 1,4691	+ 4	0,578	0,573 + 0,9
7	Pyridin ¹⁾	21	1,5092	0,01572	0,00373	0,237	1,5204 1,5047	1,5212 1,5055	- 8	0,780	0,774 + 0,8
8	Benzol	20	1,5014	0,01664	0,00481	0,289	1,5132 1,4966	1,5133 1,4966	- 1	0,826	0,829 - 0,4
9	Benzonitril	25,5	1,5257	0,01907	0,00535	0,281	1,5393 1,5202	1,5394 1,5204	- 2	0,931	0,930 + 0,1
10	Benzophenon, stab.	53,5	1,5975	0,02683	0,00818	0,305	1,6166 1,5898	1,6162 1,5893	+ 5	1,234	1,239 - 0,4
11	α -Naphthol	98,7	1,6206	0,03239	0,00868	0,268	1,6437 1,6113	1,6444 1,6120	- 7	1,458	1,464 - 0,4
12	Zimtaldehyd	20	1,6195	0,04238	0,01097	0,259	1,6498 1,6074	1,6509 1,6085	- 11	1,912	1,913 - 0,1

¹⁾ Siehe Anm. 1, S. 1055.

Brechungsindices „ber.-beob.“ in Einheiten der 4. Dezimalstelle. In den 3 letzten Spalten sind die refraktometrischen Anteile der spezifischen Dispersion

$$\frac{n_F^2 - 1}{n_F^2 + 2} - \frac{n_C^2 - 1}{n_C^2 + 2}$$

für die berechneten Werte n'_F und n'_C und die beobachteten Werte n_F und n_C einander gegenübergestellt und die prozentuale Abweichung „ber.-beob.“ angegeben. Diese Abweichungen liegen alle innerhalb von $\pm 1\%$, während die Fehlergrenze für Dispersionsangaben $\pm 5-6\%$ beträgt¹⁾.

Für die beobachtete Molekular- bzw. spezifische Dispersion gibt man im allgemeinen nicht deren Absolutwert an und stellt diesen dem theoretisch aus den Atomdispersionen berechneten Wert gegenüber, sondern man berechnet als Exaltation der Dispersion die prozentuale Abweichung des beobachteten vom theoretisch geforderten Wert und bezeichnet sie mit $E \Sigma_{\lambda_1-\lambda_2}$, also im vorliegenden Falle mit $E \Sigma_{F-C}$. Sie wird wie folgt berechnet:

$$E \Sigma_{F-C} = \left[\frac{\text{Molgewicht} \times (\Sigma_{F-C})_{\text{beob.}}}{(\text{Moldispersion}_{F-C})_{\text{theor.}}} - 1 \right] \times 100. \quad (5)$$

Da die theoretischen Dispersionswerte nicht als spezifische Dispersionen bzw. Refraktionen angegeben werden können, ist es notwendig, die beobachtete spezifische Dispersion durch Multiplikation mit dem Molekulargewicht in die Molekulardispersion überzuführen. Die Exaltation der Dispersion kann positiv oder negativ ausfallen.

Es dürfte interessant sein, den empirisch gefundenen Quotienten Q von einer ganz anderen Seite her, nämlich aus einer Interpolationsformel für die Dispersion im prismatischen Spektrum, abzuleiten. Die mathematisch einfachste — allerdings auch rein empirische, aber erfahrungsgemäss leistungsfähige und sicher unter völlig verschiedenen Voraussetzungen entstandene — Dispersionsgleichung hat folgende Form²⁾:

$$n = n_0 + \frac{c}{(\lambda - \lambda_0)^a}.$$

In diesem Ausdruck bedeutet n den gesuchten Brechungsindex für die Wellenlänge λ , alle übrigen Glieder sind Konstanten: n_0 vom Wert eines Brechungsindex, λ_0 vom Wert einer Wellenlänge. Für hier interessieren nur λ_0 und a , da die andern beiden Konstanten in der folgenden Ableitung verschwinden. Stellt man nun die Dispersionsformel der Reihe nach für n_F , n_D und n_C auf:

$$n_F = n_0 + \frac{c}{(F - \lambda_0)^a}, \quad n_D = n_0 + \frac{c}{(D - \lambda_0)^a}, \quad n_C = n_0 + \frac{c}{(C - \lambda_0)^a}$$

und bildet daraus den Ausdruck für Q , so erhält man:

$$Q_{\text{ber.}} = \frac{n_D - n_C}{n_F - n_C} = \left(\frac{F - \lambda_0}{D - \lambda_0} \right)^a \frac{(C - \lambda_0)^a - (D - \lambda_0)^a}{(C - \lambda_0)^a - (F - \lambda_0)^a}.$$

¹⁾ F. Eisenlohr, Spektrochemie organischer Verbindungen (1912), S. 119.

²⁾ J. Hartmann, Publ. Astrophys. Observ. Potsdam, Nr. 42 (1898), Referat in Z. Instrumentenkunde 19, 57 (1899), ferner ebenda 37, 166 (1917). — Andere Interpolationsformeln, z. B. die theoretisch begründete Ableitung von Ketteler-Helmholtz, sind für das vorliegende Problem mathematisch sehr schwer anzugehen.

Tafel zur Berechnung der Brechungsindices n'_F und n'_C

aus n_D , der mittleren Dispersion $[n_F - n_C]$ und dem Quotienten $Q = \frac{n_D - n_C}{n_F - n_C} = 0,286$

$$n'_C = n_D - 0,286 [n_F - n_C] = n_D - \mathfrak{C} \quad n'_F = n_D + 0,714 [n_F - n_C] = n_D + \mathfrak{F}$$

$[n_F - n_C]$...00		...20		...40		...60		...80	
	- \mathfrak{C}	+ \mathfrak{F}	- \mathfrak{C}	+ \mathfrak{F}	- \mathfrak{C}	+ \mathfrak{F}	- \mathfrak{C}	+ \mathfrak{F}	- \mathfrak{C}	+ \mathfrak{F}
0,000 ..	0,0000	0000	0001	0001	0001	0003	0002	0004	0002	0006
001..	0003	0007	0004	0008	0004	0010	0005	0011	0005	0013
002..	0006	0014	0006	0016	0007	0017	0008	0018	0008	0020
003..	0009	0021	0009	0023	0010	0024	0010	0026	0011	0027
004..	0011	0029	0012	0030	0012	0032	0013	0033	0014	0034
005..	0014	0036	0015	0037	0015	0039	0016	0040	0017	0041
006..	0017	0043	0018	0044	0018	0046	0019	0047	0020	0048
007..	0020	0050	0021	0051	0021	0053	0022	0054	0022	0056
008..	0023	0057	0024	0058	0024	0060	0025	0061	0025	0063
009..	0026	0064	0026	0066	0027	0067	0027	0069	0028	0070
0,010 ..	0,0029	0071	0029	0073	0030	0074	0030	0076	0031	0077
011..	0032	0078	0032	0080	0033	0081	0033	0083	0034	0084
012..	0034	0086	0035	0087	0035	0089	0036	0090	0037	0091
013..	0037	0093	0038	0094	0038	0096	0039	0097	0040	0098
014..	0040	0100	0041	0101	0041	0103	0042	0104	0042	0106
015..	0043	0107	0044	0108	0044	0110	0045	0111	0045	0113
016..	0046	0114	0046	0116	0047	0117	0048	0118	0048	0120
017..	0049	0121	0049	0123	0050	0124	0050	0126	0051	0127
018..	0052	0128	0052	0130	0053	0131	0053	0133	0054	0134
019..	0054	0136	0055	0137	0055	0139	0056	0140	0057	0141
0,020 ..	0,0057	0143	0058	0144	0058	0146	0059	0147	0060	0148
021..	0060	0150	0061	0151	0061	0153	0062	0154	0062	0156
022..	0063	0157	0064	0158	0064	0160	0065	0161	0065	0163
023..	0066	0164	0066	0166	0067	0167	0068	0168	0068	0170
024..	0069	0171	0069	0173	0070	0174	0070	0176	0071	0177
025..	0072	0178	0072	0180	0073	0181	0073	0183	0074	0184
026..	0074	0186	0075	0187	0075	0189	0076	0190	0077	0191
027..	0077	0193	0078	0194	0078	0196	0079	0197	0080	0198
028..	0080	0200	0081	0201	0081	0203	0082	0204	0082	0206
029..	0083	0207	0084	0208	0084	0210	0085	0211	0085	0213
0,030 ..	0,0086	0214	0086	0216	0087	0217	0088	0218	0088	0220
031..	0089	0221	0089	0223	0090	0224	0090	0226	0091	0227
032..	0092	0228	0092	0230	0093	0231	0093	0233	0094	0234
033..	0094	0236	0095	0237	0096	0238	0096	0240	0097	0241
034..	0097	0243	0098	0244	0098	0246	0099	0247	0100	0248
035..	0100	0250	0101	0251	0101	0253	0102	0254	0102	0256
036..	0103	0257	0104	0258	0104	0260	0105	0261	0105	0263
037..	0106	0264	0106	0266	0107	0267	0108	0268	0108	0270
038..	0109	0271	0109	0273	0110	0274	0110	0276	0111	0277
039..	0112	0278	0112	0280	0113	0281	0113	0283	0114	0284
0,040 ..	0,0114	0286	0115	0287	0116	0288	0116	0290	0117	0291
041..	0117	0293	0118	0294	0118	0296	0119	0297	0120	0298
042..	0120	0300	0121	0301	0121	0303	0122	0304	0122	0306
043..	0123	0307	0124	0308	0124	0310	0125	0311	0125	0313
044..	0126	0314	0126	0316	0127	0317	0128	0318	0128	0320
045..	0129	0321	0129	0323	0130	0324	0130	0326	0131	0327
046..	0132	0328	0132	0330	0133	0331	0133	0333	0134	0334
047..	0134	0336	0135	0337	0136	0338	0136	0340	0137	0341
048..	0137	0343	0138	0344	0138	0346	0139	0347	0140	0348
049..	0140	0350	0141	0351	0141	0353	0142	0354	0142	0356
0,050 ..	0,0143	0357	0144	0358	0144	0360	0145	0361	0145	0363

Die Ableitung für $Q_{\text{ber.}}$ enthält nur noch die Konstanten a und λ_0 . Erfahrungsgemäss liegt λ_0 zwischen 100 und 250 $m\mu$, meistens — besonders für Interpolation in engen Spektralbereichen — zwischen 170 und 210 $m\mu$ und der Exponent a zwischen 0,5 und 2,0 meist zwischen 1,0 und 1,2. Hierbei ist zu beachten, dass bei sachgemässer Berechnung zusammengehöriger Konstanten immer kleines a mit grossem λ_0 zusammentreffen oder umgekehrt. Die Berechnung von $Q_{\text{ber.}}$ für die oben genannten Randbedingungen, sowie für einige dazwischenliegende Werte ergibt, dass nur solche Werte $Q_{\text{ber.}}$ etwas ausserhalb der früher bestimmten Grenzen (0,257 und 0,321) fallen, welche regelwidrige Kombinationen von a und λ_0 enthalten; alle übrigen Werte fallen durchwegs in das Gebiet zwischen den experimentell ermittelten Grenzen unter Häufung von Werten um 0,286 für λ_0 zwischen 170 und 210 $m\mu$ und $a = 1,0-1,2$, siehe Tabelle 3.

Tabelle 3.

λ_0 in $m\mu$	250	210	190	170	100
$a = 0,5$	$Q_{\text{ber.}} = 0,305$	0,313	0,314	(0,326)	(0,331)
1,0	0,275	0,287	0,292	0,297	0,311
1,2	0,264	0,276	0,282	0,288	0,303
2,0	(0,211)	(0,238)	(0,247)	0,253	0,273

Diese zweite, unabhängige Ableitung mit übereinstimmendem Resultat mag die Brauchbarkeit der eingangs beschriebenen Methode noch erhärten.

Zusammenfassung:

In der vorstehenden Arbeit wird gezeigt, dass für normal dispergierende organische und auch anorganische Verbindungen eine gewisse Regelmässigkeit im Verlaufe der Dispersionskurve innerhalb des Wellenlängengebietes H_α bis H_β besteht.

Mit Hilfe des aus dieser Regelmässigkeit abgeleiteten Teilungsverhältnisses

$$\frac{n_D - n_C}{n_F - n_C} = Q = 0,286$$

ist es möglich, aus den mit dem *Abbe*-Refraktometer durchführbaren Messungen des Brechungsindex n_D und der zugehörigen mittleren Dispersion [$n_F - n_C$] die Brechungsindices n_F und n_C mit guter Genauigkeit zu extrapolieren.

Auf obige Ableitungen wird eine Berechnung der Molekulardispersion aus den am *Abbe*-Refraktometer möglichen Messungen gegründet. Die Methode erhebt keinen Anspruch auf die Exaktheit einer physikalischen Messung, aber sie liefert die gesuchte, theoretisch wichtige Grösse der Molekulardispersion mit einer für den Organiker vollständig genügenden Genauigkeit. Für andere Zwecke als die Berechnung der Molekulardispersion ist die Verwendung der auf obige Weise extrapolierten Brechungsindices n'_F und n'_C nur bedingt statthaft.

Herrn Priv.-Doz. Dr. M. Furter, Zürich, danke ich für seine freundliche Interesse-nahme an dieser Arbeit.

Basel, Wissenschaftliche Laboratorien der
F. Hoffmann-La Roche & Co., Aktiengesellschaft.