

## 518. J. Traube: Lichtbrechung und Dichte.

[XV. Abhandlung<sup>1)</sup>].

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser).

Hermann Kopp, dessen grundlegende Arbeiten auf dem Gebiete des Molekularvolumens hinlänglich bekannt sind, war der erste, welcher die Begriffe: wahres und scheinbares Molekularvolumen in die Wissenschaft einführte.

Das wahre Molekularvolumen ist nach ihm der von der Materie einer Molekel wirklich eingenommene Raum; als scheinbares Molekularvolumen wird von Kopp der Raum bezeichnet, welcher von der Masse der Molekel eingenommen wird, vermehrt um den Zwischenraum, in welchem die Molekel sich bewegt.

Die hier gewählten Bezeichnungen sind, wie mir scheint, nicht sehr treffend gewählt, sodass ich mir gestatten möchte, die folgenden, etwas anschaulichereren, Bezeichnungsweisen in Vorschlag zu bringen.

Kernvolumen des Atoms oder Atomkernvolumen nenne ich den von der Materie eines Atoms wirklich eingenommenen Raum.

Schwingungsvolumen des Atoms sei der Raum genannt, in welchem das Atom selbstständig seine Schwingungen ausführt. Das Schwingungsvolumen ist gleich dem Kernvolumen vermehrt um die Energiehülle des Atoms.

Molekulares Kernvolumen ist demnach der Raum, welcher der Summe der Atomkernräume entspricht.

Molekulares Schwingungsvolumen sei der Gesamttraum, in welchem die Molekel ihre Schwingungen ausführt.

Für dieses letztere Volumen fanden wir<sup>2)</sup> die Beziehung

$$V_m = \frac{m}{d} = \Sigma n C + Cov.,$$

d. h. das durch den Quotienten aus Molekulargewicht und Dichte gegebene Molekularvolumen oder molekulare Schwingungsvolumen ist gleich der Summe der Schwingungsvolumina der Atome, vermehrt um das molekulare Covolumen, d. i. den Raum — die Aetherhülle —, in welchem die Molekel als Ganzes ihre Schwingungen ausführt.

Die Schwingungsvolumina von Atom und Molekel lassen sich, wie wir dies bisher gezeigt haben, in einfacher Weise aus der Dichte der Stoffe und ihrer Lösungen bestimmen, aber auch für die Grösse der Kernvolumina von Molekel und Atom giebt uns zunächst die Clausius-Mosotti'sche Theorie der Dielektrica<sup>3)</sup> einen Ausdruck, wel-

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 25, 2524; 27, 3173, 3179; 28, 410, 2722, 2728, 2924, 3292; 29, 1394. Z. anorgan. Chem. 3, 1, 1892; 8, 12, 77, 323, 338. Ann. d. Chem. 290, 43.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 3293.

<sup>3)</sup> Vergl. Brühl, diese Berichte 19, 2756.

cher uns eine wenigstens annähernde Bestimmung dieser wichtigen Grössen gestattet.

Nach dieser Theorie ist, unter der Annahme, dass die Moleküle kugelförmig seien,  $v = \frac{k-1}{k+2}$ .

Hier ist  $k$  die Dielektricitätsconstante und  $v$  der Bruchtheil der Raumeinheit, welcher wirklich von Materie erfüllt ist.

Nach der elektromagnetischen Lichttheorie ist nun die Dielektricitätsconstante  $k = \mu^2$ , d. h. gleich dem Quadrate des Brechungsindex für Wellen von sehr grosser Wellenlänge; es wird demnach, worauf zuerst Exner hinwies,  $v = \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$ , d. i. die bekannte Lorenz-Lorentz'sche Constante, welche Grösse, auf das Molekularvolumen bezogen, als Molekularrefraction  $\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2} \cdot \frac{m}{d}$  den Chemikern in stöchiometrischer Hinsicht so werthvolle Dienste geleistet hat.

Obwohl es noch der Aufklärung bedarf, weshalb die Beziehung  $k = \mu^2$  häufig nicht<sup>1)</sup> erfüllt ist, auch die Gestalt der Moleküle gewiss mehr oder weniger von derjenigen der Kugel abweicht, ferner Cauchy's Constante A nur ein recht unzuverlässiges Maass<sup>2)</sup> der hier in Betracht kommenden Wellenlängen ist, so kann doch annähernd die Molekularrefraction als Maass des molekularen Kernvolumens oder des wahren Molekularvolumens nach Kopp angesehen werden.

Es drängt sich uns nun die Frage auf: in welcher Beziehung steht die  $\Sigma nC$ , d. h. die Summe der atomaren Schwingungsvolumina zu der Summe der atomaren Kernvolumina?

Dass das Schwingungsvolumen grösser sein muss, als das Kernvolumen, folgt schon daraus, dass für eine Verbindung, welche mehr als 2 Benzolringe enthält, das molekulare Covolumen negativ werden würde<sup>3)</sup>, folglich die Volumverkleinerung infolge der Ringschlussung auf Kosten der Schwingungsräume der Atome vor sich gehen muss.

Die von Landolt und Brühl berechneten Atomrefractionen und die von mir aus der Dichte berechneten Schwingungsvolumina der Atome schienen mir aber auf eine sehr einfache Beziehung beider Grössen hinzuweisen.

$\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$  ist der Bruchtheil der Raumeinheit, welcher von Materie erfüllt ist. Hiermit zu vergleichen wäre die Grösse  $\frac{\Sigma nC}{V_m}$ , d. i. die auf die Raumeinheit bezogene Summe der atomaren Schwingungsräume.

<sup>1)</sup> Landolt und Jahn, Zeitschr. f. physik. Chem. 10, 303; Ratz, ibid. 19, 95. <sup>2)</sup> Brühl, diese Berichte 19, 2749.

<sup>3)</sup> Nach meinen früheren Mittheilungen ist das molekulare Covolumen für eine normale Verbindung bei  $150 = 25.9$  ccm. Für jeden Benzolring sind 13.2 ccm vom Molekularvolumen zu subtrahiren.

	m	$\mu$	d	t	V <sub>m</sub>	$\Sigma_n C$	$\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$
Pentan, C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> . . .	72.09	1.3581	0.62513	15.7	115.3	86.7	0.2196
Hexan, C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> . . .	86.11	1.3761	0.66447	14.8	129.6	102.8	0.2295
Oktan, C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> . . .	114.14	1.3987	0.70743	15.1	161.3	135.0	0.2417
Dekan, C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> . . .	142.17	1.4088	0.72784	14.9	195.3	167.2	0.2470
Methylalkohol, CH <sub>4</sub> O	32.03	1.3281	0.79451	17.4	40.3	27.8	0.2030
Aethylalkohol, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46.05	1.3601	0.80197	17.5	57.4	43.9	0.2207
Propylalkohol, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60.06	1.3842	0.80742	17.8	74.4	60.0	0.2339
Isobutylalkohol, C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74.08	1.3948	0.80457	17.5	92.1	76.1	0.2397
Amylalkohol, C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88.10	1.4064	0.81340	17.8	108.3	92.2	0.2458
Essigsäure, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> .	60.03	1.3702	1.0507	20	57.1	43.2	0.2263
Propionsäure, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	74.05	1.3846	0.9946	20	74.5	59.3	0.2341
Buttersäure, C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88.06	1.3958	0.9587	20	91.8	75.4	0.2402
Isocapronsäure, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116.1	1.4116	0.9237	20	125.7	107.6	0.2486
Aethylformiat, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	74.05	1.3580	0.9064	20	81.7	59.3	0.2196
Methylbutyrat, C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102.08	1.3869	0.8962	20	113.9	91.5	0.2354
Amylformiat, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116.10	1.3959	0.8802	20	131.9	107.6	0.2402
Aethylvalerat, C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130.11	1.3950	0.8661	20	150.2	123.7	0.2397
Amylacetat, C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130.11	1.4017	0.8561	20	152.0	123.7	0.2433
Amylvalerat, C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172.16	1.4098	0.8568	20	200.9	172.0	0.2477
Aceton, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O . . .	58.05	1.3578	0.7948	20	73.0	53.8	0.2197
Glycerin, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> . .	94.06	1.4706	1.2590	20	74.7	71.8	0.2793
Milchsäure, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> . .	90.05	1.3492	1.2403	20	72.6	64.8	0.2631
Aethylcarbonat, C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	118.08	1.3834	0.9762	20	121.0	97.0	0.2335
Essigsäureanhydrid, C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	102.05	1.3883	1.0816	20	94.3	74.7	0.2361
Propyläthyläther, C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88.09	1.3676	0.7386	20	119.3	92.2	0.2249
Oenanthol, C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O . .	114.11	1.4234	0.8495	20	134.3	118.2	0.2549
Naphthen, C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> . . .	140.16	1.4307	0.7798	17.4	179.7	161.0	0.2587
Bornyläthyläther, C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O	182.17	1.4533	0.8969	24.7	203.1	192.5	0.2704
Camphersäureäthyl- äther, C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	256.2	1.4513	1.0244	26.2	250.1	235.0	0.2694
Menthyläthyläther, C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	184.19	1.4412	0.8535	17.1	215.8	198.7	0.2642
Tetrahydroterpen, C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140.16	1.4353	0.7943	17.4	176.5	161.0	0.2611

$\frac{Z_n}{V_m} C$	$\frac{Z_n}{V_m} \frac{C}{\mu^2 - 1}$	$\frac{Z_n}{V_m} C$	$\frac{m}{d} \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$	beob.	d	ber. n. Traube	d	ber. n. Brühl
0.7520	3.43	2.10	25.32	- 0.22	25.10	- 0.26	25.06	
0.7932	3.46	2.11	29.74	+ 0.02	29.76	- 0.13	29.63	
0.8370	3.46	2.10	38.99	- 0.09	39.08	- 0.22	38.77	
0.8561	3.46	2.10	48.24	+ 0.16	48.40	- 0.32	47.92	
0.6898	3.40	2.10	8.18	- 0.13	8.05	+ 0.10	8.28	
0.7648	3.46	2.12	12.67	+ 0.04	12.71	+ 0.18	12.85	
0.8065	3.45	2.10	17.40	- 0.03	17.37	+ 0.03	17.43	
0.8262	3.45	2.09	22.08	- 0.05	22.03	- 0.08	22.00	
0.8513	3.46	2.10	26.62	+ 0.07	26.69	- 0.05	26.57	
0.7566	3.34	2.04	12.92	- 0.42	12.50	+ 0.06	12.98	
0.7960	3.40	2.07	17.44	- 0.28	17.16	+ 0.11	17.55	
0.8213	3.42	2.07	22.05	- 0.23	21.82	+ 0.07	22.12	
0.8560	3.44	2.08	31.25	- 0.11	31.14	+ 0.01	31.26	
0.7258	3.31	2.03	17.94	- 0.78	17.16	- 0.24	17.70	
0.8033	3.41	2.07	26.81	- 0.33	26.48	+ 0.03	26.84	
0.8158	3.39	2.06	31.68	- 0.54	31.14	- 0.27	31.41	
0.8235	3.44	2.08	36.00	- 0.20	35.80	- 0.02	35.98	
0.8138	3.34	2.02	36.98	- 1.18	35.80	- 1.00	35.98	
0.8561	3.45	2.09	49.76	+ 0.02	49.78	- 0.07	49.69	
0.7370	3.36	2.06	16.02	- 0.45	15.57	+ 0.02	16.04	
0.9504	3.40	2.02	20.88	- 0.33	20.55	- 0.44	20.44	
0.8925	3.39	2.03	19.10	- 0.35	18.75	- 0.06	19.04	
0.8016	3.43	2.08	28.25	- 0.14	28.11	+ 0.24	28.49	
0.7922	3.36	2.04	22.26	- 0.65	21.61	+ 0.13	22.39	
0.7730	3.44	2.10	26.83	- 0.14	26.69	- 0.08	26.75	
0.8801	3.45	2.08	34.23	- 0.02	34.21	+ 0.10	34.33	
0.8959	3.46	2.08	46.49	+ 0.11	46.60	- 0.78	45.71	
0.9478	3.50	2.09	54.92	+ 0.79	55.71	- 0.62	54.30	
0.9396	3.49	2.08	67.38	+ 0.62	68.00	+ 0.17	67.55	
0.9208	3.49	2.08	57.01	+ 0.50	57.51	- 0.50	56.51	
0.9122	3.49	2.09	46.08	+ 0.52	46.60	- 0.37	45.71	

In vorstehender Tabelle findet sich für eine Reihe sehr verschiedenartiger Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoffhaltiger Stoffe unter  $m$  das Molekulargewicht, unter  $\mu$  der Brechungsindex<sup>1)</sup> für die Wasserstofflinien C des Sonnenspectrums, d die Dichte, t die Temperatur bei der Bestimmung von  $\mu$  und d.  $V_m$  ist das Molekularvolumen  $= \frac{m}{d}$ ;  $\Sigma nC$  die Summe der Schwingungsvolumina, welche mit Hilfe der 3 Constanten  $C = 9.9$ ;  $H = 3.1$  und  $O = 5.5$ <sup>2)</sup> abgeleitet wurden. Es folgen dann die entsprechenden Grössen  $\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$  sowie  $\frac{\Sigma nC}{V_m}$  und als dann unter  $\frac{\Sigma nC}{V_m \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}}$  der Quotient beider Grössen.

Die Wasserstofflinie C wurde an Stelle von Cauchy's Constante A gewählt, nur weil mehr Material vorliegt, und die Gesetzmässigkeiten keine Änderung erleiden.

Die Auswahl der Stoffe erfolgte so, dass Stoffe mit sogenannter mehrfacher Bindung zunächst unberücksichtigt blieben.

Aus der Tabelle<sup>3)</sup> folgt zunächst, dass die Werthe  $\frac{\Sigma nC}{V_m \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}}$  inner-

halb sehr enger Grenzen constant sind. Die Constantz wird noch grösser, wenn man bedenkt, dass Verbindungen, wie Essigsäure, Aethylformiat, Aceton etc. stark associirt sind. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes wird der Mittelwerth der Constante = 3.460.

Für die D-Linie des Natriums berechnet sich der betreffende Quotient = 3.44; für Cauchy's Constante<sup>4)</sup> A = 3.53.

Da die Molekularrefraction sich aus der Summe der Atomrefractionen zusammensetzt, so ergiebt sich aus den Tabellen der folgende Satz:

Die aus Molekulargewicht und Dichte berechneten Schwingungsvolumina der Atome sind gleich den Kernräumen der Atome bezw. den Atomrefractionen, multiplizirt mit einer Constanten, welche nur mit der Wellenlänge des Lichtes innerhalb enger Grenzen variiert. Der Proportionalitätsfactor für die aus Cauchy's Constante A berechneten Atomkernvolumina ist = 3.53.

<sup>1)</sup> Die Werthe für Brechungsindex und Dichte wurden aus Landolt-Börnstein's Tabellen und der Arbeit Landolt und Jahn, Zeitschr. f. physik. Chem. 10, 303 entlehnt.

<sup>2)</sup> Vergl. weiter unten.

<sup>3)</sup> Von zahlreichen weiteren untersuchten Verbindungen wurden nur etwas grössere Abweichungen bei den stark associirten Verbindungen Wasser und Ameisensäure gefunden. Die Quotienten sind hier 3.17 bezw. 3.19.

<sup>4)</sup> Aus Landolt und Jahn's Arbeit loc. cit. berechnet.

**Die Capitel von Lichtbrechung und Molekularvolumen führen somit zu denselben Gesetzmässigkeiten.**

Man kann — wenn auch vorläufig nur angenähert —, aus der Dichte den Brechungsindex, aus dem Brechungsindex die Dichte berechnen.

Obiger Satz bildet zunächst eine Stütze für die oben erwähnten Theorien von Clausius-Mosotti, sowie von Maxwell; es bleibt nur noch die Frage zu entscheiden, weshalb in vielen Fällen die Relation  $k = \mu^2$  keine Gültigkeit zu haben scheint.

Der Satz befestigt ferner die Grundlagen meiner in früheren Abhandlungen mitgetheilten Anschauungen über das Molekularvolumen, denn die Verknüpfung der beiden Gebiete der Lichtbrechung und Dichte wäre nicht möglich gewesen ohne die Zerlegung des Molekularvolumens in das molekulare Covolumen und die Summe der Atomschwingungsvolumina.

Der praktische Werth obigen Satzes liegt u. a. darin, dass es nunmehr auf einfachstem Wege möglich sein wird, die Atomschwingungsvolumina, wie auch Atomrefractionen bezw. Atomkernvolumina der Elemente<sup>1)</sup> N, Cl, Br, J, S etc. zu berechnen, denn es ist wohl keine zu kühne Annahme, dass der Proportionalitätsfaktor auch beim Eintritt weiterer Elemente derselbe bleibt.

Ausser der Constante  $\frac{m}{d} \cdot \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$  hat bekanntlich auch auf dem Gebiete der Lichtbrechung die Constante  $\frac{m}{d}(\mu - 1)$ , namentlich früher, eine erhebliche Rolle gespielt.

Diese »empirische« Constante hat man in neuerer Zeit etwas zu stiefmütterlich behandelt, da — wie schon Le Blanc u. Rohland<sup>2)</sup> hervorheben — die Grösse  $\mu - 1$  eine einfache physikalische Bedeutung hat.

Ist der Brechungsindex die Zeit, in welcher ein Lichtstrahl eine bestimmte Schicht eines Stoffes durchsetzt, wenn man zur Zeiteinheit die Zeit wählt, welche er zum Durchsetzen der gleichen Strecke im luftleeren Raume bezw. in der Luft nötig hat, so gibt  $\mu - 1$  den Zeitverlust an.

Es liegt nun aber nahe, diesen Zeitverlust für verschiedene Stoffe, unabhängig von der Natur der Materie, proportional zu setzen dem Bruchtheil der Raumeinheit, welcher von Materie erfüllt ist. In der That (vgl. Tabelle) erweisen sich die Quotienten  $\frac{\Sigma n C}{V_m (\mu - 1)}$  nicht

<sup>1)</sup> Hierüber wird in einem der nächsten Hefte dieser Berichte berichtet werden.

<sup>2)</sup> Le Blanc u. Rohland, Z. physik. Chem. 19, 263 [1896].

weniger constant, als die auf die Lorenz-Lorentz'sche Constante bezogenen Werthe.

Für die Wasserstofflinie  $H_\alpha$  oder C ist  $\frac{\Sigma nC}{V_m(\mu - 1)}$  im Mittel = 2.086, sowie für Natriumlicht = 2.073. Wie weit man mittels dieser einfachen Gleichungen den Brechungsindex aus Dichte und Molekulargewicht berechnen kann, mögen die folgenden für die Linie C gültigen Werthe zeigen. Die Werthe sind auf Grund der Angaben von Landolt-Börnstein's Tabellen berechnet.

	t	beobachtet	berechnet
		$\mu_\alpha$	$\mu_\alpha$
Acetal . . . . .	20	1.380	1.384
Aethylenglycol. . . . .	20	1.425	1.423
Methyläthylketon. . . . .	0	1.388	1.384
Oenanthsäure . . . . .	20	1.419	1.417
Propylaldehyd . . . . .	20	1.362	1.360
Propylacetat . . . . .	20	1.382	1.380
Isovaleriansäure . . . . .	20	1.402	1.400
Aethyläther . . . . .	20	1.351	1.352

Es ist kaum zu bezweifeln, dass es bei genauerer Bestimmung der Atomschwingungsvolumina gelingen muss, den Brechungsindex noch wesentlich genauer zu bestimmen.

Bei Aufstellung der Grössen  $\frac{\mu - 1}{d}$  und  $\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2} \frac{1}{d}$  ging man von der Annahme aus, dass diese Refractionsconstanten von der Temperatur unabhängig seien. Diese Annahme hat sich nicht völlig bestätigt. So nimmt die Lorenz-Lorentz'sche Constante nach Versuchen von Lorenz<sup>1)</sup> fast allgemein mit wachsender Temperatur zu.

In der That spricht alles dafür, dass die Ausdrücke  $\mu - 1 \cdot \frac{m}{d} \frac{1}{\Sigma nC}$ , sowie  $\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 1} \frac{m}{d} \frac{1}{\Sigma nC}$  von der Temperatur unabhängig sind. Da  $\Sigma nC$ , wie ich dies früher<sup>2)</sup> bewiesen habe, gleichfalls mit zunehmender Temperatur eine geringe Zunahme erfährt, so wird es verständlich, weshalb die bisherigen Refractionsconstanten mit der Temperatur veränderlich sind.

Wenn die früher<sup>3)</sup> von mir berechneten Atomschwingungsvolumina für 15° C = 9.9, H = 3.1 und O = 5.5<sup>4)</sup> durch 2.086 und 3.460 dividirt werden, so erhält man die Atomrefractionen für die Wasserstofflinie C. Diese Werthe seien mit den aus der Brechung von Landolt, sowie Brühl berechneten Werthen zusammengestellt:

<sup>1)</sup> Ostwald's Lehrbuch Allgem. Chem. I, 420, 1891.

<sup>2)</sup> J. Traube, diese Berichte 28, 3296.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 290, 43 und diese Berichte 28, 2724.

<sup>4)</sup> vgl. weiter unten.

## Atomrefraction für Linie C.

	$\mu - 1$		$\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$		
	Traube	Landolt	Traube	Landolt	Brühl
C	4.75	5.0	2.86	2.48	2.365
H	1.49	1.3	0.90	1.04	1.103
O'	2.64	2.8	1.59	1.58	1.506
O''	"	3.4	"	2.34	2.328
O <sup>2</sup>	"	"	"	"	1.655

O' ist Hydroxylsauerstoff, O'' zweifach mit demselben Kohlenstoff verbundener Sauerstoff, O<sup>2</sup> ein Sauerstoffatom, welches mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verbunden ist.

Man erkennt, dass für die  $\mu - 1$ -Formel die von mir aus der Dichte berechneten Werthe nur wenig verschieden sind von denjenigen Landolt's. Für die neuere Formel dagegen zeigen sich erhebliche Abweichungen.

Die Tabelle weiter oben zeigt jedoch, dass sich die Molekularrefractionen nach letzterer Formel auch sehr angenähert aus meinen Werthen<sup>1)</sup> berechnen lassen. Der Grund, dass so verschiedene Werthe zu nicht sehr abweichenden Ergebnissen führen, liegt offenbar darin, dass der Werth der Molekularrefraction einer organischen Verbindung wesentlich durch die Anzahl der CH<sub>2</sub>-Gruppen beeinflusst wird und die Refractionswerthe für den CH<sub>2</sub>-Complex in obiger Zusammenstellung nur wenig verschieden sind.

Die Frage, welche Werthe die richtigen sind, ob die aus der Dichte oder der Brechung berechneten den Vorzug verdienen, oder ob die Wahrheit in der Mitte liegt, scheint mir gegenwärtig eine offene zu sein.

Es ist fraglos, dass meine stets von mir als »vorläufig« bezeichneten volumetrischen Bestimmungen nicht mit den so exacten und zahlreichen Messungen von Landolt u. Brühl in Wettkampf treten können, auch ist unumwunden zuzugeben, dass meine vorläufige Volumbestimmung<sup>2)</sup> für H<sub>2</sub> deshalb nicht unbedenklich ist, weil meist Verbindungen mit und ohne Doppelbindung verglichen wurden. Dagegen beziehen sich meine Untersuchungen auf verdünnte wässrige Lösungen, und sind daher frei von den Einflüssen der Association. Es ist aber wahrscheinlich, dass die Association, wenn auch in sehr verminderter Grade, sich gleichfalls bei den Brechungsindices geltend macht, und es scheint mir daher dringend der Nachweis nötig, dass aus verdünnten wässrigen Lösungen dieselben Refractionswerthe für Kohlenstoff und Wasserstoff, sowie dieselben Unterschiede für das Sauer-

<sup>1)</sup> Die geringen Abweichungen stehen in engster Beziehung zu den Associationsfactoren.

<sup>2)</sup> J. Traube, Ann. d. Chem. 290, 81.

stoffatom je nach der Bindungsart abgeleitet werden, wie aus homogenen Substanzen.

Dieser Nachweis dürfte mit Hilfe des Differentialrefractometers von Hallwachs<sup>1)</sup> sehr wohl zu führen sein.

Ebenso wären weitere volumetrische Untersuchungen, besonders in Hinsicht auf den Einfluss des Wasserstoffes, dringend erforderlich.

In der folgenden Tabelle sind eine Anzahl Verbindungen mit Doppelbindungen zusammengestellt, die Zeichen haben die Bedeutung wie oben;  $\text{F}$  bezeichnet eine Doppelbindung. Bei der Berechnung von  $\Sigma nC$  wurde das Ringdecrement<sup>2)</sup> nicht in Anrechnung gebracht.

	m	$\mu_\alpha$	d	t	$\Sigma nC$		$\text{F}$
					$\frac{m}{d} \mu_2 - 1$	$\frac{m}{d} \mu_2 - 1$	
Amylen, $C_5H_{10}$	70.08	1.3857	0.66643	16.4	3.26	24.69	1.39
Hexylen, $C_6H_{12}$	84.10	1.3965	0.68859	15.2	3.29	29.36	1.40
Oktylen, $C_8H_{16}$	112.13	1.4137	0.72559	16.0	3.34	38.58	1.30
Decylen, $C_{10}H_{20}$	140.16	1.4357	0.77207	17.0	3.33	47.43	0.83
Aethylcrotonat, $C_6H_{10}O_3$	114.08	1.4214	0.9188	20	3.22	31.52	2.18
Allylacetat, $C_5H_8O_2$	100.06	1.4021	0.9276	20	3.24	26.27	1.59
Allyläthyläther, $C_5H_{10}O$	86.08	1.3857	0.7651	20	3.25	26.40	1.51
Allylalkohol, $C_3H_6O$	58.05	1.4105	0.8540	20	3.19	16.86	1.29
Allylitaconat, $C_9H_{14}O_4$	186.11	1.4379	1.0501	16	3.32	46.51	1.81
Aethylmesaconat, $C_9H_{14}O_4$	186.11	1.4477	1.0509	16	3.26	47.39	2.69
Aethylcitraconat, $C_9H_{14}O_4$	186.11	1.4455	1.0663	16	3.32	46.49	1.79
Diallylcarbinol, $C_7H_{12}O$	112.1	1.4472	0.8587	19.3	3.12	34.87	1.34
Benzol, $C_6H_6$	78.04	1.4988	0.88341	16.0	3.01	25.92	1.12
Toluol, $C_7H_8$	92.06	1.4944	0.87066	14.7	3.05	30.79	1.19
Aethylbenzol, $C_8H_{10}$	106.08	1.4948	0.87460	14.5	3.12	35.36	1.16
Propylbenzol, $C_9H_{12}$	120.10	1.4891	0.86585	15.7	3.15	40.04	1.17
Mesitylen, $C_9H_{12}$	120.10	1.4926	0.86486	14.6	3.13	40.84	1.27
Isobutylbenzol, $C_{10}H_{14}$	134.11	1.4916	0.87163	14.5	3.19	44.61	1.14
Phenol, $C_6H_6O$	94.05	1.5445	1.0702	20	3.01	27.74	1.20
Benzylalkohol, $C_7H_8O$	108.06	1.5347	1.0429	20	3.09	32.24	1.15
Aethylbenzoat, $C_9H_{10}O_2$	150.08	1.5010	1.0473	20	3.11	42.22	1.43
Hydrozimmts. Aethyl, $C_{11}H_{14}O_2$	178.11	1.4915	1.0147	20	3.21	50.88	1.22
Styrol, $C_8H_8$	104.06	1.5403	0.9074	20	2.88	36.00	1.50
Naphthalin, $C_{10}H_8$	128.06	1.5746	0.9621	98.4	2.82	43.96	1.63
Dimethylnaphthalin, $C_{12}H_{12}$	156.10	1.6077	1.0180	16.4	2.94	52.98	1.57
$\alpha$ -Naphtol, $C_{10}H_8O$	144.06	1.6120	1.0954	98.7	2.83	45.71	1.67
Amyl- $\alpha$ -Naphtol, $C_{15}H_{18}O$	214.14	1.5640	1.0069	14.2	2.99	69.19	1.71

<sup>1)</sup> Hallwachs, Wied. Ann. 47, 380 und 53, 1.

<sup>2)</sup> Vergl. weiter unten.

Man erkennt, dass mit wachsender Zahl der Doppelbindungen die Constante  $\frac{\Sigma n C}{d \mu^2 + 2}$  abnimmt<sup>1)</sup>.

Für Stoffe ohne Doppelbindung lag dieselbe zwischen den Grenzen 3.31 und 3.50.

Bei 24 untersuchten Körpern mit einer Doppelbindung waren die äussersten Grenzen für die Constante die Werthe 3.19 und 3.34; der hieraus berechnete Werth für die Doppelbindung lag zwischen 0.83 und 2.69; der Mittelwerth war 1.68.

Bei 18 Stoffen mit einem Benzolring lag die Constante zwischen den Grenzen 3.01 und 3.21, bei 6 Naphtalinkörpern zwischen 2.81 und 2.99.

Nimmt man im Benzol 3 Doppelbindungen an, so berechnet sich als Increment für je eine Bindung im Mittel = 1.26 (äusserste Grenzen 1.12 — 1.69). Aus den Naphtalinderivaten würde sich der Werth der Bindung = 1.64 ergeben.

Als wahrscheinlichster Werth berechne ich aus circa 50 Verbindungen das Increment = 1.40 für jede Doppelbindung, während mit Brühl's Constanten dasselbe sich = 1.836 berechnet.

Der für Constitutionsbestimmungen so werthvolle Satz von Brühl wird demnach auch durch vorliegende Untersuchungen durchaus bestätigt.

Es ist jetzt noch ein wichtiger Punkt zu besprechen.

Für Sauerstoff hatte ich früher<sup>2)</sup> die folgenden Atomschwingungsvolumina festgestellt: Carbonyl- und Aethersauerstoff = 5.5, Hydroxylsauerstoff = 2.3, bei Nachbarstellung weiterer Hydroxyle = 0.4. Würde man aber in obiger Tabelle für Stoffe wie beispielsweise Glycerin anstatt des Werthes 5.5 einen der Werthe 2.3 oder 0.4 für die Berechnung von  $\Sigma n C$  benutzen, so würden diese Körper aus dem Rahmen des Gesetzes herausfallen. Diese scheinbare Schwierigkeit dürfte durch die folgende naheliegende Hypothese beseitigt werden.

Tritt ein Atom mit anderen Atomen in Verbindung, so werden die Schwingungsvolumina im Allgemeinen mehr oder weniger verkleinert, umso mehr, je grösser die gegenseitige Anziehung ist. Der Schwingungsraum eines Sauerstoffatoms wird daher durch ein Wasserstoffatom mehr verkleinert, als etwa durch ein Alkyl, und am meisten, mit je mehr Wasserstoffatomen dasselbe in naher Berührung ist.

<sup>1)</sup> Dasselbe gilt auch für die ältere Constante von Gladstone und Dale.

<sup>2)</sup> J. Traube, Ann. d. Chem. 290, 43.

**Das Kernvolumen der Atome wird aber anscheinend von diesen Anziehungen nicht beeinflusst; dasselbe ist daher nur dann proportional dem Schwingungsvolumen, wenn dessen maximaler Werth<sup>1)</sup> berücksichtigt wird.**

Ganz das Nämliche, wie für das Sauerstoffatom, gilt auch für andere Atome, wie ich dies demnächst zu zeigen gedenke. Es ergiebt sich, dass die Atomschwingungsvolumina weit weniger constant sind, als dies bisher angenommen wurde. Es wird sich aber durch Berücksichtigung dieser Hypothese zunächst nicht eine Complication, sondern eine wesentliche Vereinfachung mancher Annahme ergeben, die vordem grosse Schwierigkeit bereitet hatte.

Auch das früher festgestellte Ringdecrement = 13.2 ccm pro Benzolring wurde für die Berechnung von  $\Sigma nC$  nicht berücksichtigt. Die Ringschließung erfolgt (vgl. weiter oben) auf Kosten der Schwingungsvolumina der Atome. Es gilt hier ganz dasselbe wie für den Sauerstoff, und es wird nunmehr klar, weshalb die Ringbildung auf die Refractions-constanten keinen Einfluss hat, während man mit Hülfe der aus der Dichte berechneten molekularen Schwingungsvolumina leicht und meist mit vollster Sicherheit die Anzahl Ringe feststellen kann, welche in einer Verbindung enthalten sind<sup>2)</sup>.

Es gibt noch ein zweites Maass für das Kernvolumen der Atome und Molekülen. Dieses ist die Constante  $b$  van der Waals.

Ueber die Beziehungen meiner Werthe zu dieser Constante werde ich binnen Kurzem berichten.

Organ. Laboratorium. Techn. Hochschule Berlin.

<sup>1)</sup> Ein grobsinnlicher Vergleich mit einer Anzahl Gummibällen, welche einen inneren festen Kern enthalten, und sich gegenseitig eindrücken, wird uns die Verhältnisse leicht anschaulich machen.

<sup>2)</sup> J. Traube, Ann. d. Chem. 290, 118, und diese Berichte 28, 2924.

<sup>3)</sup> Leider haben die Herren Organiker von dieser Feststellung bisher nur selten Gebrauch gemacht. Eine einzige Bestimmung des spec. Gewichtes event. in einem geeigneten Lösungsmittel genügt. Auch auf die Brauchbarkeit der so einfachen Methode zu Molekulargewichtsbestimmungen mache ich nochmals aufmerksam.