

dioxydgas. Nicht anders war das Resultat, als Kalium-Chloranilat mit reinem Wasser c. p. erhitzt wurde. Auch hier bildete sich Kohlendioxyd, Chlorkalium und eine kohlige Masse. Sie enthielt nach sorgfältigem Auskochen und Waschen mit Wasser nur sehr wenig Chlor, vorzüglich in zurückgehaltenem Chlorkalium; Wasserstoff war beim Glühen der scharf getrockneten Substanz mit Kupferoxyd kaum als Spur zu constatiren.

Erhitzt man Kalium-Chloranilat für sich, so verpufft es unter röthlichem Feuer, wenn rasch erhitzt wurde, gewöhnlich unter 200°; wurde langsam erhitzt, nicht selten erst jenseits 250°. Die Reaction liefert Wolken von Kohle; auch wurde Kohlendioxyd nachgewiesen.

Hiernach zerfällt das Chloranilat unter variirten Umständen, wie die folgende Gleichung zeigt:



Universitäts-Laboratorium Zürich, 30. Mai 1872.

122. A. Michaelis: Ueber die physikalische Möglichkeit der neuesten Hypothese Kekulé's über das Benzol.

(Eingegangen am 2. Juni.)

Hr. Professor Kekulé *) hat vor kurzem eine Theorie über die Werthigkeit der Elemente und über die Schwingungen der Atome innerhalb des Benzolmoleküls mitgetheilt und Hr. Dr. Ladenburg **) hat kurz darauf die Ansicht ausgesprochen, dass sich diese Theorie noch sehr viel weiter ausdehnen lasse, indem sie das Dogma von der Stabilität der gegenseitigen Beziehungen der Atome vernichte. Da besagte Theorie sonach viele Fragen der Chemie zu lösen bestimmt sein sollte, so schien es mir im Interesse der Sache zu liegen einige Bedenken, theils chemischer, theils physikalischer Natur gegen dieselbe mitsutheilen.

Die Theorie der Benzolschwingungen von Kekulé ist abhängig von seiner Definition der Werthigkeit. Dieselbe bedeutet nach dessen Auffassung die relative Anzahl der Stösse, welche ein Atom durch andere Atome erfährt. „In derselben Zeit, in welcher die einwerthigen Atome eines biatomen Moleküls einmal an einander prallen, kommen bei gleicher Temperatur zweiwerthige Atome eines ebenfalls biatomen Moleküls zweimal zum Stoss.“ ***)

*) Annal. Chem. Pharm. 162. S. 77.

**) Diese Berichte, V. S. 323.

***) Kekulé, a. a. O. S. 87.

Hiernach ist die Werthigkeit eines Elementes nicht eine innere, sondern mehr eine äussere Eigenschaft der Atome. Ein Element hat dadurch seinen chemischen Werth, dass es eine bestimmte Anzahl Stösse erleidet. Nun werden die Geschwindigkeiten der Atome in den einzelnen Molekülen ebenso variiren, wie die Geschwindigkeiten der Moleküle bei der geradelinif fort schreitenden Bewegung von dem Mittelwerth derselben abweichen. Sind aber die Geschwindigkeiten der Atome verschieden, so muss auch die Anzahl der Zusammenstösse in derselben Zeit eine verschiedene sein. Mit hin würde aus der Kekulé'schen Definition folgen, dass die Werthigkeit der Atome innerhalb desselben Gases eine verschiedene wäre.

Ferner wissen wir aus den Berechnungen von Naumann *), dass die Quadrate der Atomgeschwindigkeiten bei vollkommnen Gasen ihren Atomgewichten bei gleicher Temperatur umgekehrt proportional sind, indem

$$v_T = 1506^m \cdot \sqrt{\frac{T}{273 \cdot N}}$$

Die Wasserstoffatome haben also die grösste Geschwindigkeit von allen Gasen und da dieselben trotzdem sich weniger häufig treffen sollen wie z. B. die Sauerstoffatome, so müsste das Molekül derselben bedeutend grösser sein. Auf Grund der Reibung der Gase hat aber Lothar Meyer **) berechnet, dass das Volum des Wasserstoffmoleküls ungefähr nur halb so gross als das des Sauerstoffs ist, indem die Molekularvolumina dieser Gase in dem Verhältniss 6 : 13,8 stehen. Die Schnelligkeit der Diffusion des Wasserstoffgases, sein schnelles Hindurchströmen durch sehr enge Oeffnungen, macht es überdies wahrscheinlich, dass das Wasserstoffmolekül das kleinste von allen Gasen ist. Wie man sieht, ergeben also diese Thatsachen gerade das umgekehrte, was die Kekulé'sche Theorie verlangt.

Man wird es aber auch von vorn herein für wenig wahrscheinlich halten, dass die Atome der Metalle, wie Wolfram, Molybdän eine Geschwindigkeit besitzen sollen, vermittelt welcher sie sechsmal an einander prallen, wenn die Wasserstoffatome sich nur einmal begegnen. Auch liegt unwillkürlich die Frage nahe, wie es denn mit der Werthigkeit von Metallen, wie z. B. Quecksilber ist, deren Molekül nur aus einem Atom besteht. Da bei diesen innerhalb des Moleküls kein Zusammenstoss möglich ist, so würde die Nullwerthigkeit des Quecksilbers daraus folgen.

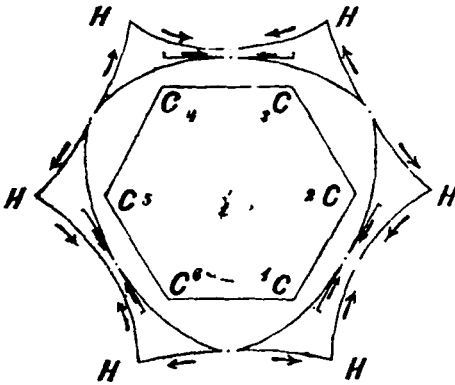
Dadurch aber, dass die Werthigkeit nicht die Bedeutung hat, die Kekulé ihr zuschreibt, verliert die Theorie der Benzolschwingungen

*) Grundriss der Thermochemie S. 45.

**) Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, (1867) S. 141.

ihre Bedeutung. Aber auch abgesehen davon dürfte schwerlich eine so complicirte Art der Schwingungen, wie Kekulé sie annimmt, bei einem so beständigen Körper wie Benzol möglich sein. Verfolgt man die Bahnen, welche die Atome im Benzol beschreiben sollen, so gelangt man zu folgender Figur.

Figur 1.



Eine dieser dargestellten ähnliche Bahn lässt sich nur unter der Voraussetzung erhalten, dass je zwei Atome, wie 1 und 2, 3 und 4, 5 und 6 sehr stark, hingegen 2 und 3, 4 und 5, 6 und 1 sehr schwach auf einander wirken. Dann würde das Benzol aber eher drei schwach zusammengehaltenen Molekülen als einem beständigen einheitlichen Molekül ähnlich sehen. Nimmt man an, dass die sechs Kohlen-

stoffatome des Benzols in gleicher Entfernung in den Enden eines Sechsecks stehen, und daher auch gleich stark auf einander wirken, so wird die Resultante der Wirkung der Atome auf einander stets nach dem Innern des Sechsecks zu gerichtet sein.

Die Beschleunigungen, welche die einzelnen Atome einander erteilen, sind uns zwar unbekannt, da vermittelt derselben aber eine Oscillation eintreten soll, und dieselben jedenfalls eine Function der Entfernung sein müssen, so werden dieselben der Bedingung genügen müssen:

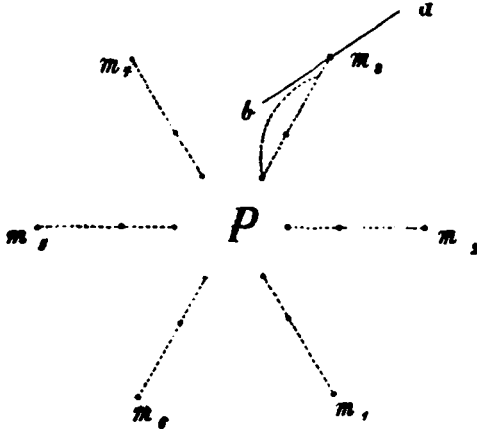
$$p = f(r) = f'(r) - f''(r).$$

Dadurch wird Anziehung eintreten, dieselbe aber immermehr abnehmen und dann in Abstoßung übergehen^{*)}. Haben nun die Punkte m_1, m_2, \dots in der Figur 2. abgebildeten Anfangslage keine Geschwindigkeit, so wird das System sich durch seine eigenen Kräfte in Bewegung setzen. Die Massenpunkte m_2 und m_3 ziehen m_1 mit gleicher Kraft an, es wird daher m_1 nach dem Satze vom Parallelogramm der Kräfte nothwendig nach dem Centrum des Sechsecks sich hinbewegen. Ebenso wird m_6 von m_1 und m_5 angezogen und daher die Richtung $m_6 P$ einschlagen, kurz alle Punkte werden sich nach dem Centrum des Sechsecks zu bewegen. Dadurch werden die Massen sich nähern.

^{*)} Vgl. diese Berichte. V. S. 48.

in Folge dessen wird Abstossung eintreten und die Punkte werden sich dadurch in der Richtung, in der sie sich herbewegt, bis zu ihrer Anfangslage zurückbewegen.

Figur 2.



Nimmt man an, dass nicht allein die benachbarten Punkte auf einander wirken, sondern dass z. B. auch noch m_1 , m_2 und m_4 Einfluss haben, so bewirkt dies keine Veränderung in der Lage der Bahn, sondern nur der Geschwindigkeit, indem die Resultante der betreffenden Massenpunkte wiederum $m_1 P$ ist.

Die einzig mögliche Bewegung des Systems ist also eine Oscillation der Massen um Punkte, die auf den Diagonalen des Sechsecks liegen.

Giebt man nun einem oder einigen der Punkte eine beliebige, etwa nach ab gerichtete Geschwindigkeit, so wird dem Punkte m_1 eine Beschleunigung nach der Richtung $m_1 P$ und eine Geschwindigkeit nach ab mitgetheilt. Unter diesem Einfluss wird die Bahn desselben sich etwas krümmen, sonst aber nichts wesentliches geändert werden. Die Form der Bahn hängt von der Function der Entfernung ab , ihre Elemente berechnen sich aus den Gleichungen:

$$\frac{dy}{dt} = \int_{y_1}^y f(r) \sin \alpha + c \sin \beta$$

$$\frac{dx}{dt} = \int_{x_1}^x f(r) \cos \alpha + c \cos \beta,$$

wenn α und β die Winkel bedeuten, welche die Beschleunigung und die Geschwindigkeit c mit der Abscissenaxe eines rechtwinkligen Coordinatensystems bilden und x_1, y_1 die Coordinaten des Punktes m_1 sind. Was die Bewegung der Wasserstoffatome betrifft, so ist sie einfach. Dieselben werden in der Richtung der Bahnen der Kohlenstoffatome sich diesen abwechselnd nähern und sich von diesen entfernen, da auch die Resultante der Wirkungen der Wasserstoffatome auf einander in die Richtung der Bahnen des Kohlenstoffs fällt.

Nimmt man nun an, dass die Punkte 1. 2, 3. 4, 5. 6, sich sehr stark, die Punkte 2. 3, 4. 5, 6. 1 aber sehr schwach anziehen, so wird die Resultante aller Anziehungen auf einen Punkt einen ziemlich kleinen Winkel mit den Seiten des Sechsecks bilden und dadurch eine Bewegung eintreten, die der von Kekulé angegebenen sich einigermassen nähert. Ob dabei aber auf die Dauer ein Zustand des Gleichgewichts heraus käme, ist sehr zweifelhaft, eine analytische Untersuchung hierüber, wie über die Form der Bahnen, dürfte übrigens ein ziemlich schwieriges Problem sein.

Jedenfalls aber ist eine solche Annahme deshalb unwahrscheinlich, weil dann das Benzol ausserordentlich leicht in drei Moleküle Acetylen zerfallen müsste.

Dies sind die Bedenken, welche ich gegen Kekulé's Hypothese geltend machen möchte. Ich habe geglaubt, dass es nicht überflüssig sei dieselben zu veröffentlichen; denn, sind sie begründet, so ist der Wissenschaft damit ein Dienst geleistet, sind sie aber unbegründet, so wird die Widerlegung derselben nur dazu dienen die Hypothese Kekulé's zu befestigen.

Carlsruhe, 30. Mai 1872.

183. O. Sarnow: Ueber die aus Crotonchloral erhaltene Monochlorcrotonsäure.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CV; vorgefr. vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit habe ich der Gesellschaft eine kurze Mittheilung gemacht über eine aus Crotonchloral erhaltene Monochlorcrotonsäure *) und einige Derivate dieser Säure beschrieben. Ich habe mich seitdem eingehender mit derselben beschäftigt und gefunden, dass sie durchaus nicht, wie ich damals annahm, identisch ist mit der von Geuther **) aus Aethyldiacetsäure mit Phosphor-pentachlorid dargestellten Monochlortetracrylsäure, deren Schmelz- und Siedepunkt sie nahezu besitzt. Geuther hat näm ich aus der Monochlortetracrylsäure durch Behandlung mit Kalilauge eine Säure ($C_4H_4O_2$) dargestellt, welche er als Tetrolsäure bezeichnet; mir ist es jedoch bei gleichem Verfahren, selbst wenn die verschiedensten Bedingungen inne gehalten wurden, nicht möglich gewesen, ein ähnliches Zersetzungsprodukt zu erhalten. Ich habe sowohl das Kaliumsalz der Säure, als auch den Aether derselben mit alkoholischer Kalilauge gekocht, habe sowohl die Operation bis zur völligen Beendigung fort-

*) Diese Berichte 1871. 781.

**) Geuther, Jenaische Zeitschrift Bd. 8. Heft 4.