

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Red. von M. Nevole. Jahrg. V, No. 5. (Vom Redacteur.)  
 66. Polytechnisches Notizblatt 1881. No. 9. (Von der Redaction).  
 874. Schulze, Ernst. Ueber Oxalbasen nebst einem Anhang, betreffend die Darstellung primärer Amine. Inang.-Diss. Bonn 1881. (Verf.)  
 1175. Discussion on Steel Rails. (Vom Americ. Institute of Mining Engineers.)  
 1176. Gruber, Max. Liebig's Methode der Harnstofftitrirung und ihre Modificationen. Sep.-Abdr. (Verf.)  
 1177. Wieser, Heinrich. Ueber Pyroguajacin. Sep.-Abdr. (Verf.)  
 401. Liversidge, Archibald. Reports upon certain Museums for technology, science and art also upon scientific professional, and technical instruction and systems of evening classes in the Great Britain and Continent of Europe. Sydney 1880. (Verf.)  
 402. Comité international (des poids et mesures): Travaux du Bureau international des poids et mesures Tome I. Paris 1881. (Vom Comité.)

Von der Royal Society of New South Wales:

80. Annual Report of the Department of Mines, New South Wales, for the Year 1878, 1879 nebst Karten. Sydney.  
 81. Journal and proceedings of the Royal Society of New South Wales. Vol. XIII, 1879. Sydney.

Der Schriftführer:  
 A. Pinner.

Der Vorsitzende:  
 A. W. Hofmann.

## Mittheilungen.

### 239. J. W. Brühl: Zur Benzolformel.

(Eingegangen am 17. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter obigem Titel hat Hr. Julius Thomsen in diesen Berichten XIII, 2166 eine Abhandlung veröffentlicht, in welcher er nachzuweisen versucht, dass sein aus der Verbrennungswärme des Benzols gezogener Schluss bezüglich der Constitution dieses Körpers mit denjenigen Resultaten in Einklang stehe, welche sich aus meinen Untersuchungen über die Molekularrefraktion ableiten lassen.

Ich bin durch äussere Umstände bis dahin verhindert gewesen, meine Ansicht in dieser Angelegenheit auszusprechen, ohne jedoch mit der von Hrn. Thomsen gegebenen Erklärung jemals einverstanden gewesen zu sein. Ich will nun im Folgenden die Gründe mittheilen, welche mich veranlassen, dieselbe als nicht zutreffend zu betrachten.

Die Argumentationen des genannten Forschers sind kurz gefasst folgende: Wenn ein Körper eine grössere Molekularrefraktion als die normale, aus den Elementen berechnete, zeigt, so deutet dieses auf

eine grössere Dichte, welche aus einer kräftigeren Bindung der Kohlenstoffatome entspringt. Durch Benutzung der 6 disponiblen Valenzen der Kohlenstoffatome des Benzols zu 3 einfachen Bindungen muss nun ebenso wie durch Entstehung von 3 doppelten Bindungen eine Verdichtung hervorgebracht werden und es erklärt sich demnach die um 6 Einheiten grössere Molekularrefraktion des Benzols ebenso leicht durch die Annahme von 9 einfachen wie von drei doppelten Bindungen der Kohlenstoffatome dieses Körpers.

Es ist aus der angeführten Abhandlung nicht klar zu ersehen, ob unter Dichte stets die optische, oder ob auch das specifische Gewicht gemeint sei. Ich werde daher beide Fälle hier in Betracht ziehen und nachzuweisen versuchen, dass die obigen Schlussfolgerungen unter keinen Umständen haltbar sind.

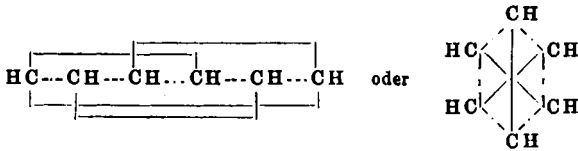
Versteht Hr. Thomsen unter Dichte das specifische Gewicht, so sollte demnach von 2 isomeren Körpern verschiedener Molekularrefraktion derjenige die grössere Molekularrefraktion zeigen, welcher das grössere specifische Gewicht besitzt. Ich habe nun bereits in diesen Berichten (XIII, 1527) nachgewiesen, dass das specifische Gewicht ohne entscheidenden Einfluss auf die Molekularrefraktion ist. Nach den dort entwickelten Principien kann das specifische Gewicht eines Körpers, welcher doppelte Bindungen der Kohlenstoffatome enthält, ebensowohl grösser, gleich, als auch kleiner sein, als das eines Isomeren, dem solche Bindungen fehlen, während die Molekularrefraktion des ersteren unter allen Umständen grösser sein wird.

Das Valeral und der Allylälhyläther sind z. B. zwei derartig isomere Körper, von der Formel  $C_5H_{10}O$ . Nach den schon früher publicirten Messungen ist die Dichte  $d_4^{20}$  des Valerals 0.7984 und seine Molekularrefraktion  $P\left(\frac{A-1}{d_4^{20}}\right) = 40.66$ . Die Molekularrefraktion des Allylälhyläthers ist grösser und wurde zu 42.20 beobachtet. Der Ansicht des Hrn. Thomsen entsprechend, müsste dieser Körper eine höhere Dichte als das Valeral besitzen. Das specifische Gewicht des Allylälhyläthers ist aber 0,7651, also viel kleiner als die des Valerals.

Das Acrolein und der Propargylalkohol sind ebenfalls isomer. Die Molekularrefraktion des ersteren ist 25.31, diejenige des anderen 24.01. Demnach sollte das Acrolein eine grössere Dichte als der Propargylalkohol besitzen. Das Gegentheil ist aber der Fall, indem das specifische Gewicht des Acroleins 0.8410 und das des Propargylalkohols 0.9715 ist.

Diese Beispiele werden genügen, um nachzuweisen, dass die Ansicht des Hrn. Thomsen, die grössere Molekularrefraktion der Körper rühre von ihrer grösseren Dichte her, falls damit das specifische Ge-





d. h. ein Benzol von der von Hrn. Thomsen vertheidigten Constitution.

Da nun ein Kohlenwasserstoff,  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ , von der obigen Formel, welcher 4 Wasserstoffatome weniger und 2 einfache Bindungen mehr enthält wie das Hexan, dieselbe Molekularrefraktion besitzen sollte wie das Diallyl, in welchem 2 doppelte Bindungen angenommen werden, also  $R + 4$ , so müsste folgerecht der Körper  $\text{C}_6\text{H}_6$  von der angenommenen Constitution, welcher sich von dem Hexan durch einen Mindergehalt von 8 Wasserstoffatomen und einen Mehrgehalt von 4 einfachen Bindungen unterscheidet, nothwendigerweise die Molekularrefraktion  $R' + 8$  zeigen; d. h. ein Benzol mit 9 einfachen Bindungen sollte dieselbe Molekularrefraktion besitzen wie ein Körper  $\text{C}_6\text{H}_6$ , in welchem 4 doppelte Bindungen der Kohlenstoffatome enthalten sind.

Das Benzol selbst und seine Derivate zeigen aber die Molekularrefraktion  $R + 6$ . Hieraus folgt nun, dass die Annahme des Hrn. Thomsen, die Bindung benachbarter Kohlenstoffatome durch je eine zweite Valenz bewirke dieselbe Erhöhung der Molekularrefraktion wie die einfache Verkettung noch unverbundener, durch die Thatsachen widerlegt wird. Die hierauf basirte Schlussfolgerung, dass die um 6 Einheiten grössere Molekularrefraktion des Benzols sich eben so leicht durch die Annahme von 9 einfachen als von 3 doppelten Bindungen erklären lasse, beruht daher auf einem Missverständniss der thatsächlichen Verhältnisse.

Die Lagerung der Kohlenstoffatome im Raume ist natürlich für die obigen Betrachtungen ohne Bedeutung, und setzt man daher statt des vorher gegebenen Schemas für ein Benzol mit 9 einfachen Bindungen irgend ein anderes, z. B. die Ladenburg'sche Prismenformel, so gelangt man betreffs des Einflusses der doppelten und einfachen Bindungen auf die Molekularrefraktion zu demselben Ergebnisse.

Das Resultat der thermochemischen Untersuchung des Benzols durch Hrn. Thomsen lässt sich daher mit den Schlussfolgerungen, zu welchen ich betreffs der Constitution jenes Körpers auf optischem Wege gelangt bin, auf die von dem genannten Forscher versuchte Weise nicht in Einklang bringen.

Die Ursache dieser Nichtübereinstimmung in den Resultaten beider Untersuchungen lässt sich wohl noch nicht mit Sicherheit angeben, indessen dürfte doch darauf hingewiesen werden, dass die Schlüsse des Hrn. Thomsen in Betreff des Benzols sich nur auf sehr wenige Beobachtungen stützen.

Durch Messung der Verbrennungswärme des Methans, Aethans, Aethylens und Acetylens ermittelte Hr. Thomsen die Bildungswärme dieser vier Kohlenwasserstoffe. Auf Grund der so erhaltenen vier Zahlenwerthe baut nun derselbe eine höchst complicirte Theorie der Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe auf, welche es gestatten soll, diese Werthe und ebenso die Verbrennungswärme aller Kohlenwasserstoffe von bekannter Constitution a priori zu berechnen. Die von Hr. Thomsen ermittelte Wärmetönung bei Bildung des Propans und Propylens stimmt mit seiner Theorie überein, dagegen liefert das Benzol eine Bildungswärme, welche der Theorie widerspricht, falls man für jenen Körper die übliche Constitution annimmt. Die gefundene Bildungswärme stimmt dagegen mit der theoretisch ermittelten, wenn man bei der Berechnung eine andere Constitution zu Grunde legt, nämlich annimmt, es seien in diesem Körper keine doppelten, sondern 9 einfache Bindungen der Kohlenstoffatome vorhanden. Hr. Thomsen schliesst daher, das Benzol besitze die letztgenannte Constitution.

Eine derartige Schlussfolgerung scheint mir denn doch nicht genügend begründet. Wenn eine Theorie, die auf vier Beobachtungen basirt, Resultate liefert, welche mit anderen Thatsachen und mit einer fast allgemein anerkannten Hypothese in Widerspruch stehen, so bedarf eine solche Theorie jedenfalls erst einer näheren Prüfung und erneuten experimentellen Bestätigung, ehe die Unrichtigkeit der ihr entgegenstehenden Anschauungen anerkannt werden könnte. Dass bloss zwei andere Beobachtungen diese Theorie bestätigen, ist meines Erachtens keine ausreichende Garantie ihrer Richtigkeit.

Lemberg (Oesterreich), im April 1881.

Chemisches Laborator. der k. k. techn. Hochschule.

#### 240. J. W. Brühl: Die optischen Untersuchungen des Herrn Janowsky.

(Eingegangen am 17. Mai; verlesen in der Sitzung von Hr. A. Pinner.)

In den Berichten der Wiener Akademie Bd. 81, S. 539 u. Bd. 82, S. 147, im Auszuge Bd. 13, S. 2272 der vorliegenden Zeitschrift, hat Hr. Janowsky eine Untersuchung veröffentlicht, deren experimenteller Theil ebenso wenig wie die hieraus gezogenen Schlussfolgerungen einer Berücksichtigung meinerseits bedurft hätten. Die Kritik meiner eigenen Arbeiten in dem letztgenannten Aufsätze nöthigt mich indessen zu einer Erwiderung.