

noch in das Pyridinderivat überzuführen ist. Diese Beobachtung verdient deshalb hier erwähnt zu werden, weil danach die Indifferenz auch der von mir untersuchten Körper gegen Ammoniak durchaus nicht gegen die Annahme der denselben zugeschriebenen Constitutionsformeln sprechen kann.

Zürich, den 3. October 1885.

513. Gerhard Krüss: Ueber innere Molekularbewegung.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 8. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit dem Begriffe »innere Molekularbewegung« bezeichnen wir bekanntlich alle Bewegungen, welche die Molekeln der Körper, sowie die in denselben enthaltenen Atome durch eigene Schwingungen oder Rotationen ausführen. Die innere Molekularbewegung wird unterschieden von der translatorischen Wärmebewegung, welche im Besonderen die Molekeln der Gase geradlinig fortschreitend durch den Raum führt. Die Gesetzmässigkeiten, welche letztere Bewegungen beherrschen, sind durch die Principien der »kinetischen Gastheorie« rechnerisch im ausgedehntesten Maasse ergründet worden. Hingegen ist unsere Kenntniss darüber, in welcher Weise die innere Molekularbewegung eines Körpers durch seine Molekularkräfte beeinflusst wird, bis jetzt eine noch sehr geringe.

Allerdings ist die Existenz der Atome vollständig hypothetisch. Aber durch die Annahme der Atomtheorie haben wir eine Theorie erhalten, welche die grössten Erfolge erzielte, weshalb es auch wohl berechtigt ist, um den Ausbau dieser Theorie fördern zu helfen, der Beantwortung der Frage näher zu treten: Welche relative Stellung, beziehungsweise Bewegung besitzen die einzelnen Theile einer Molekel zu einander, in welchem Sinne wird die Bewegung einer Molekel bei bestimmten Aenderungen ihrer Zusammensetzung eine andere.

Die Annahme, dass die Molekeln einer Substanz überhaupt eine innere Bewegung besitzen, hat sich durch die Aufstellung der Undulationstheorie des Lichtes als nothwendig ergeben; durch diese Annahme haben wir erst eine genügende Erklärung für die verschiedenen Eigenschaften der Körper, welche bei ihrem Verhalten gegen das

Licht zu Tage treten, gefunden. Nach der Undulationstheorie erfüllt der Träger des Lichtes, der Aether, alle Räume zwischen den Molekeln und Atomen der Körper und ist durch die innere Molekularbewegung der Körper gezwungen, in gleich schnellen und gleich grossen Schwingungen sich zu bewegen, aus welchen die Bewegungen der Molekeln selbst bestehen. Es ist deshalb auch berechtigt, wenn wir die Aetherschwingungen, welche in uns den Eindruck des Lichtes hervorrufen, auf dem Wege der Spectralanalyse untersuchen, um Aufschluss über die Schnelligkeit und Grösse der inneren Molekularbewegungen, deren Folge sie sind, zu erlangen.

Hierdurch erfahren wir allerdings nicht, welchen Antheil einerseits eine Molekel als solche, andererseits ihre Atome an diesen Bewegungen haben. Wir können jedoch erstens aus der Beobachtung der Wellenlängen (λ), welche den durch die Summe der inneren Bewegungen einer Molekel erzeugten Lichtstrahlen zukommen, und aus der Geschwindigkeit des Lichtes (v) die Schwingungszahlen (n), d. h. die Anzahl der Schwingungen, welche eine Molekel durch die Bewegungen aller ihrer Theile in einer Secunde aussendet, berechnen, denn es ist:

$$n = \frac{v}{\lambda}.$$

Da wir wegen der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen in dem Emissions- wie Absorptions-Spectrum von dem Studium aller an unser Auge gelangenden Schwingungen einstweilen kaum einen klaren Ueberblick über die sie beherrschenden Gesetzmässigkeiten erhoffen dürfen, so ist in den folgenden Untersuchungen nur auf die intensivsten Bewegungen der Molekel, welche ich mit dem Namen Hauptschwingungen bezeichnen möchte, Rücksicht genommen. Es soll untersucht werden, ob und eventuell in welcher gesetzmässigen Weise die Geschwindigkeiten der Hauptschwingungen abhängig sind von der Zusammensetzung, beziehungsweise Constitution der Körper.

Bestimmen wir ferner unter Benutzung der experimentellen Mittel, welche uns jetzt durch die quantitative Spectralanalyse zur Verfügung stehen, die Intensitäten dieser intensivsten Schwingungen der Molekeln verschiedener Verbindungen, so stellen wir hierdurch zugleich fest, in welchem Verhältniss die Amplitüden der Hauptschwingungen ihrer Molekeln zu einander stehen. Wir können auf diese Weise also auch das Verhältniss der Räume, welche die Molekeln verschiedener Verbindungen mittelst ihrer grössten Schwingungen erfüllen, finden. Wenn die Schwingungen benachbarter Molekel nicht in einander greifen, so drücken die gefundenen Werthe zugleich das Verhältniss der specifischen Volumina der untersuchten Körper aus. Dieses sind die hauptsächlichsten Ueberlegungen, welche Anlass zu den folgenden Untersuchungen gaben. Zweck derselben ist, den Zusammenhang zwischen

den inneren Molekularbewegungen und der Zusammensetzung bez. Constitution der Körper zu ermitteln.

Die inneren Molekularbewegungen werden beherrscht erstens durch diejenigen Kräfte, mit welchen Molekel auf Molekel wirken, durch die sogenannten physikalischen Molekularkräfte, zweitens durch die chemischen Kräfte, welche zwischen den Atomen einer Molekel wirken, durch die Kräfte, welche die chemische Constitution der Molekel bedingen. Wenn nun der Einfluss der letzteren Kräfte auf die Molekularbewegung erforscht werden sollte, so musste ein vergleichendes Studium der Absorptionsspectren begonnen werden, wie dieses vom Verfasser selbst vor Kurzem¹⁾ schon geschehen ist. Von einem Studium der Emissionsspectren konnte in dieser Richtung von vornherein kein Erfolg erhofft werden, da diese Spectren nach Helmholtz, Moser, Ciamician, E. Wiedemann fast alle nur von den Bewegungen der isolirten Atome Kunde geben.

Die Absorptionsspectren von Gasen konnten nur sehr beschränktes Versuchsmaterial liefern. Es musste deshalb zu der Untersuchung der Absorptionsspectren flüssiger, wie fester Körper geschritten werden. Je näher sich jedoch Molekel an Molekel befindet, je mehr also die Körper sich dem festen Zustande nähern, um so mehr kommen die sogenannten physikalischen Kräfte zwischen den Molekeln zur Geltung. Wenn deshalb der Einfluss der chemischen Kräfte auf die innere Molekularbewegung richtig erkannt werden sollte, so mussten die zu untersuchenden Körper möglichst unter den gleichen Bedingungen dem Versuche unterworfen werden, damit nicht z. B. bei Veränderung des Lösungsmittels, der Temperatur u. s. w. die Grösse der physikalischen Kräfte zwischen den Molekeln geändert würde, dieselben hingegen als Constanten, und jede Aenderung in der inneren Molekularbewegung als durch Aenderungen der Constitution der betreffenden Körper bewirkt, angesehen werden mussten.

Nach der Erklärung, welche nicht nur für die Entstehung der Fraunhofer'schen Linien, sondern für die aller Absorptionerscheinungen Gültigkeit besitzt, kann jeder Körper, wenn Licht auf ihn fällt, nur diejenigen Schwingungen aus den Aetherwellen seiner Umgebung aufnehmen, mit welchen seine Moleküle bei der betreffenden Temperatur selbst zu schwingen im Stande sind.²⁾ Bestimmt man

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2051; XVIII, 1426.

²⁾ Ausserdem können nach Lommel auch noch diejenigen Schwingungszahlen durch die Undulationen der Molekel aufgenommen werden, welche halb, doppelt u. s. w. so gross als die der Molekel sind. Diesen Schwingungen entsprechen jedoch bedeutend geringere Absorptionen; sie kommen deshalb hier nicht in Betracht, da in diesen Untersuchungen nur die Hauptschwingungen der Molekel, also nur die Dunkelheitsmaxima der Spectren berücksichtigt sind.

also die Wellenlänge desjenigen Lichtstrahles, welcher von einer in Lösung befindlichen Substanz am stärksten absorbiert wird, so kann man nach der Formel $n = \frac{v}{\lambda}$ die Anzahl derjenigen Schwingungen der in der Flüssigkeit befindlichen Molekeln berechnen, welche von allen an unser Auge gelangenden als die intensivsten die für diese Substanz charakteristischsten sind. Ebenso sind für eine vibrirende Saite die intensivsten Schwingungen derselben die für sie charakteristischsten, denn sie erzeugen den Hauptton der Saite.

Wie viele dieser Hauptschwingungen von den Molekeln einiger organischer Verbindungen in einer Secunde ausgeführt werden, können wir jetzt, nachdem ich eine grössere Anzahl von Bestimmungen der Dunkelheitsmaxima in den Spectren organischer Verbindungen an diesem Orte¹⁾ in mehreren Publicationen mitgetheilt habe, berechnen. In Billiontheilen einer Secunde ausgedrückt, ergaben sich für die Zeiträume, welche die Molekeln der aufgeführten Verbindungen zur Ausführung ihrer Hauptschwingungen bedürfen, folgende Werthe²⁾:

Lösung von	in Chloroform	in concentrirter Schwefelsäure	in Wasser	in Alkohol
Indigo	494.4	494.1	—	—
m-Methylindigo	482.5	—	—	—
m-Oxymethylindigo	459.4	—	—	—
Aethylindigo	458.2	—	—	—
Alkalisalze der Indigodicarbonsäure	—	—	460.9	—
Monobromindigo	493.2	—	—	—
Dibromindigo	479.9	—	—	—
Nitroindigo	510.8	—	—	—
Amidoindigo	—	507.7	—	—
Dibromamidoindigo	—	511.0	—	—
Alkalisalze der Rosolsäure	—	—	550.3	525.1
» » Tetrabromrosolsäure	—	—	527.9	518.3
Fluoresceïn	—	—	—	612.2
Fluoresceïnkalium	—	—	605.3	621.9
Dibromfluoresceïn	—	—	595.1	{ 590.4 627.2

¹⁾ l. c.

²⁾ Bei den Berechnungen wurde für die Geschwindigkeit des Lichtes (v) der Werth von 299000 km zu Grunde gelegt.

Lösung von	in Chloroform	in concentrirter Schwefelsäure	in Wasser	in Alkohol
Dibromfluoresceinkalium	—	—	592.3	587.0
Tetrabromfluorescein	—	—	—	{ 580.6 612.2
Tetrabromfluoresceinkalium	—	—	579.6	{ 569.4 608.5
Tetranitrofluorescein	—	—	611.5	570.8
Tetranitrofluoresceinkalium	—	—	611.5	597.5
Dibromdinitrofluorescein	—	—	595.6	{ 580.6 616.0
Dibromdinitrofluoresceinkalium	—	—	595.6	583.6
Monomethyltetrabromfluorescein	—	—	—	{ 579.6 612.2
Monomethyltetrabromfluoresceinkalium	—	—	—	{ 562.7 601.9
Monoäthyltetrabromfluorescein	—	—	—	{ 578.7 611.5
Monoäthyltetrabromfluoresceinkalium	—	—	—	{ 557.3 598.0

Aus diesen Zahlen folgt, dass die Molekeln einer Verbindung um so weniger Hauptschwingungen in einer Sekunde ausführen, je mehr Wasserstoffatome in denselben substituirt sind. Dieses ist der Fall, wenn wir Methyl, Aethyl, Oxymethyl, die Carboxylgruppe oder Brom in eine Verbindung einführen. Abweichend hiervon verhält sich der Stickstoff, welcher in Form einer Amido- oder Nitrogruppe die Hauptschwingungen einer Verbindung im Allgemeinen beschleunigt.¹⁾ Betrachtet man ferner die Werthe, welche für die Anzahl der Hauptschwingungen der Molekeln des Fluorescein-, Tetranitro-, Dibromdinitro-, Tetrabrom-, sowie Dibrom-Fluorescein-Kaliums bei Beobachtung in wässriger Lösung erhalten wurden, so ergibt sich Folgendes: Die Abnahme oder Zunahme der Hauptschwingungen der Molekeln ist bei analoger Ersetzung von Wasserstoff in denselben durch gleiche Elemente oder Gruppen proportional

¹⁾ Nur die alkoholischen Lösungen des Tetranitro-, sowie Dibromdinitro-Fluoresceins zeigen eine Verlangsamung der Schwingungen, während diese Körper in wässriger Lösung ebenso wie die stickstoffhaltigen Derivate des Indigos eine Beschleunigung derselben aufweisen.

der Anzahl der substituirten Wasserstoffatome. Es ist natürlich, dass diesen Ergebnissen noch nicht der Werth unumstösslicher Gesetzmässigkeiten beigelegt werden darf; immerhin resultiren sie aus fünfundvierzig empirisch erhaltenen Werthen, welche verhältnissmässig einfache Beziehungen zeigen.

Bemerkenswerth ist es, dass die erhaltenen Resultate im Einklang mit den Ergebnissen von Rellstab's ¹⁾ Untersuchungen über die Transpirabilität homologer Substanzen (Flüssigkeitsreibung) stehen. Rellstab zieht aus seinen Beobachtungen den Schluss, dass sämtliche Körper für eine Differenz von CH₂ oder CH₂O in der chemischen Zusammensetzung eine Zunahme der Ausflusszeit zeigen. Eine Zunahme der Ausflusszeit entspricht einer kleineren Molekulargeschwindigkeit des Körpers, woraus folgt, dass durch Ersetzung eines Atomes Wasserstoff durch Methyl, beziehungsweise Oxymethyl, die Molekulargeschwindigkeit verringert wird. Zu ganz demselben Schluss in Bezug auf die Hauptschwingungen der Molekel konnte auf obigem spectralanalytischem Wege gelangt werden.

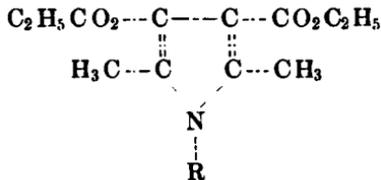
Weitere Untersuchungen werden das Verhältniss der Intensitäten der Hauptschwingungen von Molekeln verschiedener Körper festzustellen versuchen.

514. L. Lederer und C. Paal: Synthese von Pyrrolderivaten.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 7. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die beiden Diketone: Acetophenonaceton und Acetylaceton gehen, wie der Eine von uns nachwies ²⁾, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak leicht in Pyrrole über.

Dasselbe Verhalten zeigt nach den Untersuchungen L. Knorr's ³⁾ der Diacetbernsteinsäureester, welcher mit Ammoniak oder primären Aminen glatt Pyrroldicarbonsäureester von der allgemeinen Formel



¹⁾ Inaug.-Diss. Bonn 1868.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 367, 2251.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 299, 1558.