

76. A. L. von Steiger: Die Energie der Atombindungen im Graphit und in den aromatischen Kohlenwasserstoffen.

[Aus der Physik.-chem. Abtlg. des Chem. Laborat. der Bayr. Akad. der Wiss. in München.]

(Eingegangen am 22. Januar 1920.)

1. Einleitung. In der in diesen »Berichten« voranstehend veröffentlichten Abhandlung hat K. Fajans¹⁾ nachgewiesen, daß die C-C-Bindung im Diamanten und in den aliphatischen Kohlenwasserstoffen sehr angenähert die gleiche Bildungsenergie besitzt.

Da auch über die Größenordnung der molaren Sublimationswärme des Diamanten und des Graphits von Fajans²⁾ Angaben gemacht worden sind, konnten die absoluten Beträge der Verbrennungswärme eines Grammatoms gasförmigen Kohlenstoffs, sowie der Energie der aliphatischen C-C-Bindung und der aliphatischen C-H-Bindung der Größenordnung nach ermittelt werden. Der dabei von Fajans benutzte Wert der molaren Sublimationswärme von 287 kcal soll auch in dieser Arbeit zu den Rechnungen verwandt werden.

Die vorliegende Untersuchung setzt sich das Ziel, die Sonderstellung der aromatischen Ringsysteme in der organischen Chemie auf die besondere Natur ihrer C-Atome zurückzuführen, für die sich die Valenz-Eigenschaften der C-Atome im Graphit nachweisen lassen. Aus der von P. Debye und P. Scherrer aufgeklärten Krystallstruktur des Graphits folgt, daß im Graphit das C-Atom bei energetischen Betrachtungen als dreiwertig aufgefaßt werden kann, wenn die Energie der vierten Bindung als von niedriger Größenordnung vernachlässigt wird (Abschnitt 2). Im Abschnitt 3 wird gezeigt, daß auch in den rein aromatischen Kohlenwasserstoffen, die nur aus Sechsringen oder kondensierten Sechsringen aufgebaut sind, die C-Atome für Rechnungen mit den Bindungsenergien als dreiwertig und alle C-C-Bindungen als gleichwertig betrachtet werden können. Auf Grund dieser Annahmen werden im Abschnitt 4 Beziehungen zwischen den Verbrennungswärmen der aromatischen Kohlenwasserstoffe gefolgert, die mit den experimentellen Werten der Verbrennungswärmen im besten Einklang stehen. Durch die jetzt gestattete einheitliche Betrachtungsweise der Bindungsverhältnisse im Graphit und aromatischen Ring ist eine dem Fajansschen Gleichheitsnachweis der C-C-Bindung im

¹⁾ S. auch Ref. des am 8. Dez. 1919 in der Münchener Chem. Ges. geh. Vortrages in Z. Ang. 33, 3, 15, [1920].

²⁾ Ztschr. f. Physik 1, 101, [1920].

Diamanten und in den aliphatischen Kohlenwasserstoffen entsprechende Rechnung (Abschnitt 5) möglich, deren Resultate auf sehr angenäherte Gleichheit auch der starken C-C-Bindung im Graphit und der C-C-Bindung in aromatischen Sechsringsystemen schließen lassen. Der Abschnitt 6 enthält die allgemeinen Vorstellungen, die über die Konstitution des aromatischen Ringes zu gewinnen sind.

2. Die C-C-Bindungen im Graphit. P. Debye und P. Scherrer¹⁾ haben die Konstitution des Graphits aufgeklärt. Die Auswertung der Röntgenstrahlen-Interferenzaufnahmen ergab, daß die C-Atome des Graphits in parallelen Ebenen liegen, die in gleichen Abständen von 3.41×10^{-8} cm aufeinander folgen; in einer solchen Ebene bilden die C-Atome die Eckpunkte von regulären Sechsecken von der Seitenlänge 1.45×10^{-8} cm, welche die Ebene lückenlos überdecken. Von jedem C-Atom gehen drei gleichwertige Hauptvalenzen aus, die in der Ebene der Atome liegen und im Winkel von 120° zueinander orientiert sind; die vierte Valenz ist aber den drei eben betrachteten ganz ungleichwertig und besitzt den Charakter einer Nebenvalenz. Die Nebenvalenzen der C-Atome einer horizontal gedachten Atomebene weisen abwechselnd senkrecht nach oben und unten und dienen dazu, die einzelnen Atomebenen miteinander zu verbinden. Daß die vierte Bindung den drei anderen als schwache Nebenbindung gegenüberzustellen ist, folgern Debye und Scherrer aus dem relativ großen Abstand, aus dem die vierten Valenzen sich binden; einen Beweis für diesen Schluß sehen sie in der außerordentlich leichten Spaltbarkeit des Graphits nach der [111]-Ebene. Es dürfte also erlaubt sein, in der im folgenden ausgeführten Zerlegung der Verbrennungswärme des Graphits die Energie der vierten Bindung gegen die der drei Hauptbindungen als von bedeutend kleinerer Ordnung zu vernachlässigen; mit anderen Worten ausgedrückt bedeutet diese Nullsetzung, daß der Kohlenstoff im Graphit in erster Annäherung als dreiwertig betrachtet wird.

3. Die Bindungsverhältnisse im aromatischen Ring. Die Thieleschen Vorstellungen über die Bindungsverhältnisse im aromatischen Ring dürften die in der Erfahrung am besten begründete Benzoltheorie darstellen. Thiele betrachtet den Benzolring als ein System von konjugierten Doppelbindungen, in dem sich die Partialvalenzen gegenseitig absättigen. »Da durch Ausgleich der Partialvalenzen auch die ursprünglichen drei Doppelbindungen inaktiv geworden sind, können sie sich von den drei sekundären Doppelbindungen nicht mehr unterscheiden, das Benzol enthält also sechs in-

¹⁾ Phys. Ztschr. 18, 291 [1917].

aktive Doppelbindungen«¹⁾. Es erscheint Thiele »nicht unmöglich, daß an den Kohlenstoffatomen des Benzöls noch ein geringer Rest freier Affinität vorhanden ist, der die allerdings geringe Additionsfähigkeit des Benzöls ermöglicht«²⁾. Aus diesen Vorstellungen folgt, daß jedes C-Atom im Benzol zwei gleich starke C-C-Bindungen und eine C-H-Bindung, im ganzen also drei Bindungen, eingeht. In diesem Sinne können wir den Kohlenstoff im Benzolring bei Betrachtung der Bindungsenergien als dreiwertig bezeichnen. Wie im Abschnitt 2 gezeigt wurde, läßt sich auch im Graphit das C-Atom in erster Annäherung energetisch als dreiwertig auffassen. Dadurch ist die Möglichkeit eines Vergleiches der C-C-Bindung im Graphit und im Benzol, sowie auch in den Kohlenwasserstoffatomen mit kondensierten Ringsystemen gegeben.

Die offenbare Analogie in den Bindungsverhältnissen der C-Atome in den aromatischen Sechsringsystemen und in den Sechsringen der C-Ebenen des Graphits haben bereits Debye und Scherrer am Ende ihrer Arbeit³⁾ betont.

Sie eröffnen eine weite Aussicht auf die Grundprobleme der organischen Chemie, indem sie den Kohlenstoff im Diamanten, für den das seit van't Hoff und Le Bel in der Chemie gebräuchliche Symbol des Tetraeders zu Recht bestehe, als das Prototyp der aliphatischen Chemie in Gegensatz stellen zu dem Graphit-Kohlenstoff, auf der die aromatische Chemie sich aller Wahrscheinlichkeit nach zurückführen lassen müsse. Debye und Scherrer weisen in diesem Zusammenhang auch auf die Eigenschaften des Äthan-Kohlenstoffs in der Gruppe der hexaarylsubstituierten Äthane hin, der neben drei gleichwertigen Valenzen eine ausgeprägte Nebenvalenz besitzt, ebenso wie der Kohlenstoff im Graphit nach ihren Untersuchungen. Durch diesen Hinweis wird ein Weg angegeben, auf dem man zu allgemeinen Vorstellungen über die Bindungsverhältnisse in aromatischen Sechsringsystemen gelangen kann, die denen von Thiele entwickelten entsprechen. Nachdem der begriffliche Zusammenhang zwischen dem Problem des Benzöls und dem Problem der freien Radikale durch den Vergleich beider mit dem Graphit schon von Debye und Scherrer hergestellt worden ist, liegt es nahe, für den aromatischen Kohlenstoff nur einen graduellen und keinen prinzipiellen Unterschied der Valenzverteilung von der des Methyl-Kohlenstoffatoms der freien Radikale anzunehmen. Während die Reaktionen der freien Radikale alle auf die Existenz einer starken vierten Valenz schließen lassen und daher die Bezeichnung »dreiwertig« für das C-Atom des freien Radikals nicht ganz glücklich gewählt ist, findet sich beim Kohlenstoff der rein aromatischen Kohlenwasserstoffe keine Andeutung einer starken Nebenvalenz. Es ist offenbar der »aromatische Charakter« verknüpft mit einer ausgesprochenen Dreiwertigkeit des aromatischen C-Atoms; doch weisen, wie bekannt, zahlreiche Reaktionen auf das Vor-

¹⁾ A. 306, 126.

²⁾ l. c.

³⁾ l. c.

handensein schwacher Valenzkräfte hin, die auch von Thiele am Benzolring angenommen werden. Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, ordnen sich das Benzolproblem und das Problem der freien Radikale dem Problem vom dreiwertigen Kohlenstoff als solchen unter.

Bestehen die Sechsringsysteme der aromatischen Kohlenwasserstoffe ebenso wie die Sechsringe in den C-Ebenen des Graphits aus C-Atomen, die bei energetischen Untersuchungen als dreiwertig zu betrachten sind, so ist es naheliegend, alle C-C-Bindungen in den rein aromatischen Kohlenwasserstoffen als gleichartig anzunehmen, ebenso wie auch in den C-Ebenen des Graphits alle C-C-Bindungen einander gleichzusetzen sind. Dann sind auch im Diphenyl- oder *symm.*-Triphenyl-benzol die die einzelnen Phenylreste koppelnden Bindungen den C-C-Ringbindungen als gleichartig anzusehen, was nach der bisher üblichen Betrachtungsweise als fraglich erscheinen mußte.

4. Die Beziehungen zwischen den molaren Verbrennungswärmen dampfförmiger aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Aus der Voraussetzung der im vorigen Abschnitt angenommenen Gleichartigkeit aller C-C-Bindungen in den rein aromatischen Kohlenwasserstoffen sollen die Gleichungen der Verbrennungswärmen des Benzols, Diphenyls, Naphthalins, Phenanthrens, Anthracens und *symm.*-Triphenyl-benzols abgeleitet und durch sie die Verbrennungswärmen der betrachteten Körper in rechnerische Beziehung gesetzt werden. Wie aus den Überlegungen des Abschnittes 3 folgt, sind das Diphenyl und das *symm.*-Triphenylbenzol für die beabsichtigte Rechnung von größtem Interesse; ihre Verbrennungswärmen sind nur von Stohmann¹⁾ bestimmt worden. Bei vergleichenden Rechnungen mit Verbrennungswärmen ist es von Wichtigkeit, wenn möglich nur Messungen desselben Beobachters zu benutzen, da dann die in der Versuchsanordnung begründeten Fehler sich in den Resultaten nicht bemerkbar machen; ich werde also nur Stohmannsche Verbrennungswerte benutzen.

Die in der Literatur angegebenen Werte der molaren Verbrennungswärmen für konstantes Volumen und Zimmertemperatur gelten für die Verbrennung in molekularem Sauerstoff, wobei flüssiges Wasser und Kohlensäure als Endprodukt der Verbrennung auftreten und die sehr kleine Lösungswärme der Kohlensäure vernachlässigt wird. Die so definierten Verbrennungswärmen beziehen sich auf den Aggregatzustand der verbrannten Substanz, in dem sie bei rd. 18° auftritt. Um molare Verbrennungswärmen miteinander zu vergleichen, müssen sie alle auf den Gaszustand des verbrannten Körpers umgerechnet

¹⁾ Lit. siehe Tabellen von Landolt und Börnstein.

werden. Man addiert deshalb z. B. bei verbrannten Flüssigkeiten die Verdampfungswärmen für ein Mol Substanz zu den angegebenen Werten hinzu. Die in Tabelle 1 aufgeführten Verbrennungswärmen sind ebenso wie die Schmelzwärmen den Tabellen von Landolt entnommen. Die Fehlergrenze der Verbrennungswärmen wird zu 1 %₀₀ angenommen. Die nicht experimentell bestimmte Schmelzwärme des *symm.*-Triphenyl-benzols wurde mit ausreichender Genauigkeit auf 5 k-cal. pro Mol. geschätzt.

Nur die molare Verdampfungswärme des Benzols ist experimentell bestimmt und zwar zu 7.35 k-cal.¹⁾; die der anderen Körper muß berechnet werden. Da die von Nernst korrigierte Troutonsche Beziehung zwischen der Verdampfungswärme λ und der Siedetemperatur T_s in absoluter Temperaturskala: $\lambda = 9.5 T_s \log T_s - 0.007 T_s^2$ nach Nernst²⁾ schon bei abs. Temperaturen von rd. 500° zu niedrige Werte der Verdampfungswärme liefert, wurde eine von E. Grüneisen³⁾ angegebene Beziehung benutzt: $\lambda = T_s (7 \log T_s + 3)$, die auch für höhere Temperaturen gilt. Der aus ihr für das Benzol berechnete Wert der molaren Verdampfungswärme beträgt in Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert 7.35 k-cal. Um die wahre (innere) Verdampfungswärme zu erhalten, wurde von den berechneten Gesamtverdampfungswärmen die bei der Verdampfung pro Mol geleistete äußere Arbeit: RT_s in Abzug gebracht. Eine Umrechnung der so ermittelten Werte, die für die Siedetemperatur des betreffenden Kohlenwasserstoffs gelten, auf Zimmertemperatur wurde nicht ausgeführt, da einerseits für die meisten Körper der Tabelle 1 die Kenntnis der spezifischen Wärmen von Dampf und Flüssigkeit fehlt, andererseits die dadurch bewirkte Korrektur der Werte der molaren Verdampfungswärmen gegen die Fehler der experimentellen Verbrennungswärmen nicht ins Gewicht fällt.

Die Tabelle 1 enthält die Zusammenstellung der calorimetrischen Werte. Da das Phenanthren, Sdp. 340°, und das Anthracen, Sdp. 351°, praktisch die gleiche molare Verdampfungs- und Verbrennungswärme⁴⁾ besitzen, wurde nur das Phenanthren in die Tabelle aufgenommen.

Wir können nun eine jede der für konstantes Volumen bestimmten Verbrennungswärmen gasförmiger aromatischer Kohlenwasserstoffe nach dem Zerlegungsprinzip von Thomsen⁵⁾ durch eine Gleichung mit vier Unbekannten darstellen, wenn sowohl alle C-C-Bindungen, deren Gleichartigkeit im Abschnitt 3 angenommen wurde, als auch alle C-H-Bindungen in den verschiedenen Körpern energetisch gleichgesetzt werden.

¹⁾ s. Tabellen von Landolt und Börnstein. Marshall und Ramsey, Phil. Mag. [5] 4, 38 [1896].

²⁾ Nernst, Theoret. Chemie, S. 295 [1913].

³⁾ Verh. d. D. Phys. Ges. 14, 328 [1912].

⁴⁾ Stohmann, Kleber und Langbein, J. pr. 40, 94 1889.

⁵⁾ Vergl. Nernst, Theor. Chemie S. 348 [1913].

Tabelle 1.

Name des Kohlenwasserstoffs	Sdp	Mol. Schmelzwärme in k-cal.	Mol. Verdampf.-Wärme ¹⁾ in k-cal bei 1 Atm. Druck	Wahre mol. Verdampf.-Wärme in k-cal.	Mol. Verbrenn.-Wärme für konst. Vol. in k-cal.	Mol. Verbrenn.-Wärme des Dampfes für konst. Vol. in k-cal.
Benzol	80.4°	—	7.35	6.6	778.8	785.4 = A
Diphenyl	254°	4.4	11.6	10.6	1493.6	1508.6 = B
Naphthalin	218°	4.6	10.7	9.7	1233.0	1247.3 = C
Phenanthren	340°	4.5	13.8	12.6	1692.8	1709.9 = D
symm.-Triphenyl-benzol	(460°) ²⁾	(5.0)	(16.9)	(15.4)	2937.0	2957.4 = E

Diese Gleichsetzung trägt nicht den Substitutionserfahrungen der aromatischen Chemie Rechnung, die auf verschiedene Bindung der H-Atome in den einzelnen aromatischen Kohlenwasserstoffen hindeuten. Nur beim Benzol ist man durch seine Eigenschaften dazu berechtigt, gleichartige Bindung seiner sechs H-Atome anzunehmen. Die den tatsächlichen Verhältnissen also widersprechende rechnerische Gleichsetzung könnte den Charakter einer vereinfachenden Annahme besitzen, und bei nur geringen Abweichungen dürfte die kombinierende Rechnung einen Durchschnittswert für die C-H-Bindung ergeben. Jedoch weist die überraschend gute Übereinstimmung der auf Grund dieser Gleichsetzung erhaltenen Resultate darauf hin, daß der angewandten Methode eine physikalische Gesetzmäßigkeit entspricht, die den Gegenstand einer nächsten Veröffentlichung über das Benzol-Problem bilden wird.

Die vier Unbekannten, die in Analogie mit der Benennung in der Fajansschen Arbeit mit x, y, v und z bezeichnet werden, haben folgende Definition:

— x ist die molare Spaltungswärme der C-H-Bindung in aromatischen Kohlenwasserstoffen,

— y ist die molare Spaltungswärme der C-C-Bindung in aromatischen Kohlenwasserstoffen,

v ist die Verbrennungswärme eines Grammatoms atomaren Wasserstoffs in molekularem Sauerstoff zu flüssigem Wasser,

z ist die Verbrennungswärme eines Grammatoms atomaren Kohlenstoffs in molekularem Sauerstoff zu Kohlensäuregas.

Die so erhältlichen Gleichungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Buchstaben A, B, C, D und E stehen an Stelle der in Tabelle 1 in der letzten Vertikalspalte aufgeführten experimentellen

¹⁾ Die Werte der molaren Verdampfungswärme aus der von Nernst korrigierten Troutonschen Beziehung sind in derselben Reihenfolge wie oben beginnend mit Diphenyl: 11.7; 10.8; 13.6; 16.4.

²⁾ Nach einer Angabe von Engel, B. 7, 1125 [1874] geschätzt.

Verbrennungsdaten der gasförmigen Kohlenwasserstoffe. Sie werden des besseren Überblicks wegen bei den Rechnungen angewandt.

Zur Erläuterung der Tabelle stelle ich die Gleichung des Phenanthrens hier auf: In der ersten Verbrennungsphase wird das Molekül des Phenanthren-Dampfes in die freien Atome zerlegt; dazu müssen 16 C-C-Bindungen und 10 C-H-Bindungen gelöst werden, wie die Konstitutionsformel des Phenanthrens leicht erkennen läßt. Diesem Vorgang entspricht ein Wärmeverbrauch von $(16 y + 10 x)$ k-cal. für ein Grammolekül. In der zweiten Phase verbrennen 14 gasförmige Kohlenstoffatome und 10 Wasserstoffatome. Dabei werden $(14 z + 10 v)$ k-cal für ein Grammolekül verbrannter Substanz gewonnen. Also lautet die Gleichung:

$$(-16 y - 10 x) + (14 z + 10 v) = D.$$

Tabelle 2.

Benzol	$- 6 y - 6 x + 6 z + 6 v = A$
Diphenyl	$- 13 y - 10 x + 12 z + 10 v = B$
Naphthalin	$- 11 y - 8 x + 10 z + 8 v = C$
Phenanthren	$- 16 y - 10 x + 14 z + 10 v = D$
<i>symm.</i> Triphenyl-benzol	$- 27 y - 18 x + 24 z + 18 v = E$

Bevor die Umrechnung der Verbrennungswärmen ausgeführt wird, sei auf einige Beziehungen zwischen den Verbrennungswerten der Kohlenwasserstoffe: Benzol, Naphthalin und Phenanthren hingewiesen, die auch schon als Berechtigungsnachweis der gemachten Annahmen gelten dürfen.

Benzol, (C_6H_6), und Naphthalin, ($C_{10}H_8$), einerseits, Naphthalin und Phenanthren, ($C_{14}H_{10}$), andererseits unterscheiden sich voneinander in ihrer Zusammensetzung um (C_4H_2). Sind die Voraussetzungen der weiter unten beabsichtigten Rechnung zutreffend, so müssen die Verbrennungswärmen in beiden Fällen um einen gleichen Betrag für (C_4H_2) differieren. Außerdem muß die Differenz zwischen den Verbrennungswärmen des Phenanthrens und des Benzols doppelt so groß sein und dem Verbrennungswert von 2 (C_4H_2) entsprechen. Zwischen A, C und D müssen folgende Relationen bestehen: $C - A = D - C = \frac{1}{2} (D - A)$.

Nun ist, wie ohne weiteres der Tabelle 1 entnommen werden kann, $C - A = 461.9$, $D - C = 462.6$, $D - A = 2 \times 462.2$.

Die Übereinstimmung der Werte als Differenz zweier mit Fehlern behafteter großer Verbrennungswärmen ist ausgezeichnet.

Durch Kombination von je drei Gleichungen der Tabelle 2 lassen sich Beziehungen zwischen je drei Verbrennungswärmen aufstellen. Eine jede Verbrennungswärme läßt sich aus diesen Beziehungen auf sechs verschiedene Arten durch die Verbrennungswärmen je zweier anderer Kohlenwasserstoffe ausdrücken. Die Tabelle 3 enthält die Zusammenstellung der Rechnungsergebnisse.

Tabelle 3.

Umrechnungstabelle für die Verbrennungswärmen.

Zu berechnender Wert von	Aus	Form der Beziehung	Berechnete Werte	Mittelwert ¹⁾	Exper. Wert
A	B, C	$A = 3B - 3C$	783.9	784.5 ± 0.3	785.4
A	B, D	$A = \frac{1}{3}(6B - 3D)$	784.4		
A	B, E	$A = \frac{1}{2}(3B - E)$	784.2		
A	C, D	$A = 2C - D$	784.7		
A	C, E	$A = 3C - E$	784.5		
A	D, E	$A = 2E - 3D$	785.1		
B	A, C	$B = \frac{1}{3}(3C + A)$	1509.1	1509.2 ± 0.2	1508.6
B	A, D	$B = \frac{1}{6}(3D + 5A)$	1509.5		
B	A, E	$B = \frac{1}{3}(E + 2A)$	1509.5		
B	C, D	$B = \frac{1}{3}(5C - D)$	1508.9		
B	C, E	$B = \frac{1}{3}(6C - E)$	1508.8		
B	D, E	$B = \frac{1}{3}(5E - 6D)$	1509.2		
C	A, B	$C = \frac{1}{3}(3B - A)$	1246.8	1247.3 ± 0.2	1247.3
C	A, D	$C = \frac{1}{2}(D + A)$	1247.2		
C	A, E	$C = \frac{1}{3}(E + A)$	1247.6		
C	B, D	$C = \frac{1}{5}(D + 3B)$	1247.3		
C	B, E	$C = \frac{1}{6}(E + 3B)$	1247.2		
C	D, E	$C = E - D$	1247.5		
D	A, B	$D = \frac{1}{3}(6B - 5A)$	1708.0	1709.7 ± 0.7	1709.9
D	A, C	$D = 2C - A$	1709.1		
D	A, E	$D = \frac{1}{3}(2E - A)$	1709.8		
D	B, C	$D = 5C - 3B$	1710.7		
D	B, E	$D = \frac{1}{6}(5E - 3B)$	1710.2		
D	C, E	$D = E - C$	1710.1		
E	A, B	$E = 3B - 2A$	2954.8	2956.9 ± 0.8	2957.4
E	A, C	$E = 3C - A$	2956.4		
E	A, D	$E = \frac{1}{2}(3D + A)$	2957.6		
E	B, C	$E = 6C - 3B$	2958.0		
E	B, D	$E = \frac{1}{5}(6D + 3B)$	2957.4		
E	C, D	$E = D + C$	2957.2		

In Anbetracht der hohen Koeffizienten in den Ausdrücken der Tabelle muß die Übereinstimmung der berechneten Verbrennungswärmen mit den experimentell ermittelten als überraschend gut bezeichnet werden. Setzt man z. B. in die Gleichung für E aus C und B für C einen um 1 k-cal. größeren, für B einen um ebenso viel kleineren Wert ein, als experimentell gefunden wurde, was einem Fehler von weniger als 1‰ gleich kommt, der innerhalb der allgemein angenommenen Fehlergrenzen der Strohmanschen Werte

¹⁾ Daneben ist die mittlere Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert angegeben.

liegt, so berechnet sich für E statt 2958.0 k-cal ein Wert von 2967.0 k-cal. Abweichungen dieser Größe vom Mittelwert kommen in der Tabelle 3 gar nicht vor. Durch die Resultate der Tabelle 3 erweist sich die ihrer Ermittlung zugrunde gelegte Annahme, daß alle C-C- und alle C-H-Bindungen in den betreffenden aromatischen Kohlenwasserstoffen für Betrachtungen der Bindungsenergien als gleichwertig gesetzt werden dürfen, als berechtigt.

Die Gleichwertigkeit der C-C-Bindung im Graphit und in den aromatischen Sechsringen. Die Verbrennungswärme eines Grammatoms Graphit ist nach Thomsens Zerlegungsprinzip gleich der Verbrennungswärme z eines Grammatoms atomaren Kohlenstoffs vermindert um die Wärmemenge, die zur Verdampfung eines Grammatoms Graphit zu gasförmigen Atomen aufzuwenden ist. Die Bestimmung dieser Wärmemenge erfolgt in Analogie mit der von Fajans am Diamanten durchgeführten Betrachtung durch eine Überlegung am Krystallgitter des Graphits. Bei Vernachlässigung der Nebenbindung kommt es darauf an, die Trennungsarbeit einer der mit C-Atomen besetzten Ebene in die gasförmigen Atome pro Grammatom zu ermitteln. Der Wert der molaren Bildungswärme oder negativen Spaltungswärme der C-C-Hauptbindung im Graphit sei y' k-cal. Da an jeder Bindung zwei Atome Anteil haben und jedes Atom an drei Bindungen beteiligt ist, entfällt auf jedes Atom der Netzebene die Spaltungswärme von $\frac{3}{2}$ Hauptbindungen. Für ein Grammatom ist der Wert für die molare Spaltungswärme also $\frac{3}{2} y'$ k-cal. Die undefinierten Bindungsverhältnisse am Rande der Netzebenen oder, was dasselbe bedeutet, an der Oberfläche des Graphit-Krystalls können bei Betrachtung von krystallinem Graphit den Wert $\frac{3}{2} y'$ für die molare Spaltungswärme nicht merkbar beeinflussen. Denn in einem sichtbaren Krystall liegt nur ein verschwindend kleiner Bruchteil der insgesamt vorhandenen Atome an der Oberfläche. Ich verweise in diesem Zusammenhang auf die Betrachtungen von Fajans¹⁾ über die Bindungsverhältnisse im amorphen Kohlenstoff, wo sich die Oberflächenvergrößerung in den experimentellen Verbrennungswärmen bemerkbar macht.

Roth und Wallach²⁾ haben für die Verbrennungswärme eines Grammatoms krystallinen, künstlichen Graphits 94.3 k-cal erhalten. Bezeichnet man die Verbrennungswärme eines Grammatoms gasförmigen atomaren Kohlenstoffs in molekularem Sauerstoff mit z, so besteht die folgende Gleichung:

$$z - \frac{3}{2} y' = 94.3 \text{ k-cal} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

¹⁾ l. c. ²⁾ Z. El. Ch. 21, 4 1915.

Es ist nun durch Kombination von je zwei Gleichungen der Tabelle 2 unter Elimination von x und v der Zahlenwert für die der Gleichung (1) analoge Beziehung $z - \frac{3}{2}y$ ermittelt worden; die Ergebnisse dieser einfachen Rechnung sind in Tabelle 4 zusammengestellt:

Tabelle 4.
Werte für $z - \frac{3}{2}y$.

Ermittelt aus:	Form der Beziehung	Berechneter Wert in k-cal
A, B	$\frac{3B-5A}{6}$	99,8
A, C	$\frac{3C-4A}{6}$	100,0
A, D	$\frac{3D-5A}{12}$	100,2
A, E	$\frac{E-3A}{6}$	100,2
B, C	$\frac{5C-4B}{2}$	101,0
B, D	$\frac{D-B}{2}$	100,7
B, E	$\frac{5E-9B}{12}$	100,8
C, D	$\frac{4D-5C}{6}$	100,5
C, E	$\frac{4E-9C}{6}$	100,6
D, E	$\frac{9D-5E}{6}$	100,4

Mittelwert 100,4 k-cal

Es besteht also die Gleichung:

$$z - \frac{3}{2}y = 100,4 \text{ k-cal} \quad (2).$$

Die analoge Gleichung (1) für den Graphit lautet:

$$z - \frac{3}{2}y' = 94,3 \text{ k-cal} \quad (1).$$

Die nahe Übereinstimmung der beiden Zahlenwerte fällt auf. Durch Vereinigung der beiden Gleichungen erhält man

$$y' - y = 4 \text{ k-cal} \quad (3).$$

Diese Gleichung (3) besagt, daß die Bildungswärmen der starken C-C-Bindungen im Graphit und in den aromatischen Kohlenwasserstoffen nahezu gleich sind. Da diese Bildungswärmen, wie gleich gezeigt wird, mindestens von der

Größenordnung von 100 k-cal. sind, stellt die Differenz von 4 k-cal. der Gleichung (3) nur wenige Prozente der Absolutwerte dar

Der Unterschied von 4 k-cal. läßt sich nicht auf Rechnung experimenteller Fehler der benutzten Verbrennungswärmen setzen; denn der Wert 100 k-cal. für die Beziehung 2) ergab sich als Mittelwert von 9 untereinander sehr gut übereinstimmenden Werten. Ein Vergleich der Voraussetzungen bei der Berechnung der beiden analogen Beziehungen 1 und 2 legt eine Deutung des Unterschieds von 6 k-cal. zwischen ihnen nahe. Während in beiden Gleichungen auf gleiche Weise definiert ist, trifft dies für y und y nicht zu; y bedeutet den Wert der nachweisbaren C-C-Bindungen im aromatischen Ring. Wegen der Definition von y' verweise ich auf die Ausführungen des Abschnitts 2. Besitzt die dort vernachlässigte Nebenbindung einen die Fehlergrenzen der calorimetrischen Bestimmung der Verbrennungswärme überschreitenden Wert, der y''' sein möge, so wird die Gleichung 1) übergehen in:

$$z - \frac{2}{3}y'' - \frac{y'''}{2} = 94.3 \text{ k-cal.} \quad (4)$$

wo y'' , der tatsächliche Wert der Graphit-Hauptbindung um $\frac{y'''}{3}$ kleiner ist als y' . Denn auf je 3 Hauptbindungen der Graphit-Kohlenstoffatome entfällt eine Nebenbindung.

Es ist nun die einfachste Annahme, daß die starken C-C-Bindungen im Graphit und in den aromatischen Kohlenwasserstoffen gleichwertig sind; dann wäre $y'' = y$. Die Differenz von 6 k-cal. zwischen Gleichung 1) und 2) entspräche dann $\frac{y'''}{2}$ und für die Nebenbindung des Graphits ergäbe sich bei Annahme dieser Deutung der Wert von 12 k-cal., der natürlich nur mit allem Vorbehalt angegeben wird.

Nachdem die sehr angenäherte Gleichwertigkeit der C-C-Hauptbindung im Graphit mit der aromatischen C-C-Bindung erwiesen ist, woraus die Gleichartigkeit der Sechsringe in den C-Ebenen des Graphits und der aromatischen Ringsysteme folgt, liegt es nahe, auch an den aromatischen Sechsringen schwache Nebenvalenzen anzunehmen, die denen an den Sechsringen des Graphits entsprechen. Natürlich können in den dampfförmigen aromatischen Kohlenwasserstoffen keine der Graphit-Nebenbindungen vergleichbare Bindungen vorhanden sein und die Nebenvalenzen müßten sich im ungesättigten Zustand befinden. Folgende Beobachtungen weisen neben den bekannten chemischen Tatsachen darauf hin, daß Nebenvalenzen vorhanden sind und sich betätigen können.

Die abnorm große Dampfdichte¹⁾ des Benzols bei stärkeren Drucken läßt auf die Existenz starker assoziierender Kräfte zwischen den freien Benzolmole-

¹⁾ Kahlbaum und v. Wirkner, Dampfspannkraft-Messungen II, S. 17, Basel 1897.

külen schließen; ebenso lassen sich die Additionsverbindungen der höheren aromatischen Kohlenwasserstoffe z.B. mit Pikrinsäure und Dinitrobenzolen durch das Vorhandensein dieser schwachen Valenzen erklären. Von besonderem Interesse ist die Tatsache, daß fast alle aromatischen Kohlenwasserstoffe in Schuppen krystallisieren können, die, was Spaltbarkeit in einer ausgezeichneten Ebene anlangt, die größte Ähnlichkeit mit dem Graphit besitzen. Das bekannteste Beispiel ist das Naphthalin. Dieser Vergleich erlaubt Vorstellungen über die Richtung der schwachen Valenzkräfte am aromatischen Ring und über ihre Bedeutung und Betätigung beim Aufbau der Krystallgitter der aromatischen Kohlenwasserstoffe zu gewinnen. Wie oben ausgeführt wurde, haben Debye und Scherrer gezeigt, daß die Nebenvalenzen im Graphit senkrecht zu den mit Sechsringen besetzten Ebenen stehen und dazu dienen, die einzelnen Ebenen miteinander zu verbinden, indem sie abwechselnd nach oben und unten weisen. Durch Übertragung dieser Vorstellungen auf die Krystalle der aromatischen Kohlenwasserstoffe gelangt man zu der Annahme, daß die freien Valenzkräfte am aromatischen Ring in gleicher Weise gerichtet sind und sich beim Aufbau der Krystallgitter ebenso wie die Nebenvalenzen am Graphit-Kohlenstoffatom betätigen; man könnte sich also die Krystalle der aromatischen Kohlenwasserstoffe als Molekül-gitter aufgebaut denken.

6. Im Folgenden sollen die absoluten Werte der C-C- und der C-H-Bindungen in den aromatischen Kohlenwasserstoffen und der C-C-Hauptbindung im Graphit der Größenordnung nach ermittelt werden. Die Rechnung ist durch die Angaben ermöglicht, die Fajans über die molare Sublimationswärme des Diamanten und des Graphits gemacht hat, welche für beide Kohlenstoffmodifikationen denselben Wert besitzt, wie aus der Gleichheit der molaren Verbrennungswärmen des Diamanten und Graphits hervorgeht. Es soll der folgenden Rechnung der Wert $287 \cdot \text{k-cal.}$ für die molare Sublimationswärme zu grunde gelegt werden, der auch von Fajans für die Berechnung der aliphatischen C-C- und C-H-Bindung benutzt worden ist, wobei die von ihm gemachten Vorbehalte gelten.

Aus der Sublimationswärme des Graphits pro Grammatom und der Verbrennungswärme eines Grammatoms krystallinen Graphits ergibt sich für z , die Verbrennungswärme eines Grammatoms atomaren Kohlenstoffs der Wert $z = 287 + 94 = 381 \text{ k-cal.}$; setzt man den Zahlenwert von z in die Gleichungen 1, 2 ein, so erhält man für y , y' und y'' folgende Werte:

$$y = y'' = 187.3 \text{ k-cal.}$$

und

$$y' = 191.3 \text{ k-cal.}$$

Für v , die Verbrennungswärme eines Grammatoms atomaren Wasserstoffs gibt Fajans aus der gut bekannten molaren Verbrennungswärmen von H_2 zu $\text{H}_2\text{O fl.}$ und aus der aus Versuchsergebnissen

von J. Franck, P. Knipping und Thea Krüger¹⁾ neuerdings sich ergebenden Dissoziationswärmen des H_2 den Wert $v = 74.4 \pm 2.8$ k-cal. an.

Der Wert von x ist abhängig von den Werten von y und v . Durch Kombination von je 2 Gleichungen der Tabelle 2 unter Elimination von z erhält man folgende Beziehung zwischen x , y und v :

$$y - 2x = k - 2v \quad (5).$$

Der Wert der Konstanten k ergibt sich aus den experimentellen Verbrennungswärmen der beiden Kohlenwasserstoffe, deren Gleichungen vereinigt wurden. In der Tabelle 5 sind die verschiedenen Werte von k angegeben, die sich aus den Gleichungen der Tabelle 2 erhalten lassen.

Tabelle 5. Werte für k der Gleichung (5).

Ermittelt aus:	Form d. Beziehung	Wert für k
A, B	$2A - B$	62.2
A, C	$\frac{2}{3}A - C$	61.7
A, D	$\frac{7A - 3D}{6}$	61.4
A, E	$\frac{4A - E}{3}$	60.7
B, C	$5B - 6C$	59.2
B, D	$\frac{7B - 6D}{5}$	60.1
B, E	$2B - E$	59.8
C, D	$\frac{7C - 5D}{3}$	60.5
C, E	$\frac{12C - 5E}{3}$	60.1
D, E	$\frac{12D - 7E}{3}$	61.0
Mittelwert		60.7

x ist also durch die Beziehung gegeben:

$$x = \frac{y + (2v - 60.7)}{2}$$

Da der Wert von v sehr angenähert bekannt ist, hängt der absolute Wert für x in erster Linie von dem absoluten Wert von y ab, der seinerseits durch die molare Sublimationswärme des Graphits gegeben ist. Wie die Tabelle 5 lehrt, ist die Übereinstimmung der aus den verschiedenen Kohlenwasserstoffen erhältlichen Werte von x unabhängig von dem für y angenommenen Wert. Setzen wir in die

¹⁾ Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 729 [1919].

Gleichung für x die oben angeführten Werte $y = 187.3$ k-cal. und $v = 74.4$ k-cal. ein, so folgt für x der Wert von 137.7 k-cal. Es soll noch einmal darauf hingewiesen werden, daß die berechneten absoluten Werte von z , y und x keinerlei Anspruch auf Genauigkeit erheben, sondern nur die Größenordnung angeben sollen.

Ein kurzer Vergleich der von Fajans für die aliphatische C-C- und C-H-Bindung angegebenen Energiewerten mit den hier für die aromatischen Bindungen ermittelten Werten bilde den Abschluß dieses Abschnittes. Fajans fand für die aliphatische C-C-Bindung 137.5 k-cal. und für die aliphatische C-H-Bindung 117 k-cal.; in dieser Untersuchung ergaben sich für die entsprechenden aromatischen Bindungen $y = 187.3$ k-cal. und $x = 137.7$ k-cal. Die aromatischen Bindungen sind also stärker als die aliphatischen. In der Fajansschen und in dieser Arbeit ist nachgewiesen worden, daß die aliphatische C-C-Bindung energetisch der Diamant-Bindung und die aromatische der Graphit-Bindung entspricht. Vernachlässigt man im Graphit die vierte Bindung als von niedriger Größenordnung, so folgt aus der gleichen molaren Verbrennungswärme des Diamanten und Graphits, daß sich der Wert der Diamantbindung zu dem der Graphit-Hauptbindung wie $\frac{3}{4}$ verhält; es werden sich also y (aliphatisch) und y (aromatisch) ebenfalls angenähert wie $\frac{3}{4}$ verhalten müssen:

$$\frac{y(\text{aliphatisch})}{y(\text{aromatisch})} = \frac{137.5}{187.3} = \frac{2.934}{4} = \infty \frac{3}{4}$$

Daß die aromatische C-H-Bindung unabhängig von dem Werte, der für die Sublimationswärme des Kohlenstoffs benutzt wird, stärker ist als die aliphatische C-H-Bindung, folgt aus der Gegenüberstellung der Beziehungen für die beiden Werte x (aliphatisch) und x (aromatisch), die sich aus der Fajansschen¹⁾ und meiner Untersuchung ergeben:

$$x(\text{aliphatisch}) = \frac{(2v - 52) + y(\text{aliphatisch})}{2}$$

$$x(\text{aromatisch}) = \frac{(2v - 60.7) + y(\text{aromatisch})}{2}$$

Da in beiden Gleichungen die Zahlenwerte der in den Klammern stehenden Ausdrücke nahezu gleich sind, so sind die beiden Werte durch y bestimmt. Da auf jeden Fall unabhängig von der Sublimationswärme des Kohlenstoffs die Beziehung $\frac{y(\text{aliphatisch})}{y(\text{aromatisch})} = \frac{3}{4}$ sehr angenähert gilt, wenn die Nebenbindungen der Graphit-Kohlenstoffatome

¹⁾ Vergl. Gleichung 3b) und 4b) seiner Abhandlung.

vernachlässigt werden, ist y (aliphatisch) schwächer als y (aromatisch) und somit auch x (aliphatisch) schwächer als x (aromatisch).

7. Auf Grund des Nachweises der energetischen Gleichheit der C-C-Bindung im Graphit und in rein aromatischen Kohlenwasserstoffen, kann man auf eine weitgehende Analogie zwischen den Sechsringen der C-Ebenen im Graphit und den Sechsringsystemen der aromatischen Kohlenwasserstoffe schließen und somit folgende Vorstellungen über die Konstitution der aromatischen Ringsysteme gewinnen. Die aromatischen Sechsringsysteme sind aus C-Atomen zusammengesetzt, die die Valenzverteilung der C Atome im Graphit aufweisen. Ihre Entfernung voneinander beträgt also ungefähr 1.45×10^{-8} cm. Die Hauptvalenzen liegen in einer Ebene und sind im Winkel von 120° zueinander orientiert; die Existenz freier Nebenvalenzen niedriger Größenordnung am aromatischen Ring ist sehr wahrscheinlich. Wenn die Analogie mit dem Graphit soweit reicht, muß man sie sich senkrecht zu der Ebene des Sechsrings gerichtet denken. Man muß also wie zuerst von Scherrer und Debye ausgesprochen wurde, einem Diamant- oder aliphatischen Kohlenstoff den aromatischen oder Graphit-Kohlenstoff gegenüber stellen. Wie die Valenzverhältnisse in der Gruppe der aryl-substituierten Äthane lehren und wie noch näher begründet werden wird, bilden der Diamant- und der Graphit-Kohlenstoff die extremen Typen einer Reihe möglicher und vorhandener Stufen der Valenzverteilung.

Ich möchte an dieser Stelle Hrn. Geheimrat Prof. Dr. R. Willstätter und besonders Hrn. Prof. Dr. K. Fajans meinen aufrichtigen Dank aussprechen für das fördernde Interesse, das sie meiner Untersuchung entgegen brachten.

Anmerkung bei der Korrektur. In der mir jetzt erst im Original zugänglichen Arbeit Padoas (R. A. L. [5] 27, II 327 [1918]) u. C. 1919, III 303, s. auch Anm. 2 zu S. 665 bei Fajans sind die berechneten Werte der C-C-Bindung im Graphit und in den aromatischen Kohlenwasserstoffen auf Grund dieser Abhandlung ihrer Ableitung nach nicht einwandfrei. Denn Padoa rechnet trotz Kenntnis der Arbeit von Debye und Scherrer beim Graphit mit vier gleichwertigen C-C-Bindungen und bei der Rechnung mit den Verbrennungswärmen der aromatischen Kohlenwasserstoffe benutzt er den von ihm berechneten Wert der aliphatischen C-H-Bindung und nimmt z. B. beim Benzol in Anlehnung an die Vorstellungen der zentrischen Formel 9 C-C-Bindungen an.