

Aus diesem Satze lassen sich wichtige Schlußfolgerungen ziehen und die Dissoziierungsarbeiten des Sauerstoffs und anderer Moleküle berechnen. Dies soll in einer demnächst folgenden Abhandlung gezeigt werden.

153. A. v. Weinberg: Zum Benzol-Problem. (III.)

(Eingegangen am 26. Mai 1920.)

Vor einigen Jahren haben Debye und Scherrer ihre Methode der photographischen Aufnahme der Interferenzen bei Röntgen-Bestrahlung regellos gelagerter Teilchen auf Flüssigkeiten ausgedehnt und dabei in erster Linie das Benzol untersucht¹⁾. Das erhaltene Bild bestand in einem, den Kernfleck eng umgebenden unscharfen Kreis, dessen mittlerer Radius der Wellenlänge proportional war. Aus diesen Beobachtungen wurde der Abstand zweier benachbarter C-Atome mit $6.2 \cdot 10^{-8}$ cm und unter Zuhilfenahme der Dichte des Benzols die Molekülausdehnung senkrecht zum Ring mit $1.19 \cdot 10^{-8}$ cm berechnet. Die Autoren bemerkten, daß die Frage, »ob die 6 C-Atome in einer einzigen Ebene oder in zwei parallelen Ebenen angeordnet sind«, durch spätere photometrische Aufnahmen geklärt werden sollte.

Das Molekülbild steht durchaus im Einklang mit der kinetischen Benzolformel, die einen vergrößerten Abstand der C-Atome und eine gewisse Dicke der Benzolscheibe wegen des Wechsels der C-Atome zwischen zwei parallelen Ebenen verlangt. In dieser Hinsicht wären weitere Aufschlüsse durch die in Aussicht gestellte²⁾ nähtere Untersuchung des Benzols, insbesondere auch Aufnahmen mit Pulverkrystallisierten Benzols von großem Interesse. Leider haben Debye und Scherrer bisher nichts weiter hierüber veröffentlicht. Sie sind vielmehr dem Benzol-Problem von einem anderen Gesichtspunkte aus näher getreten.

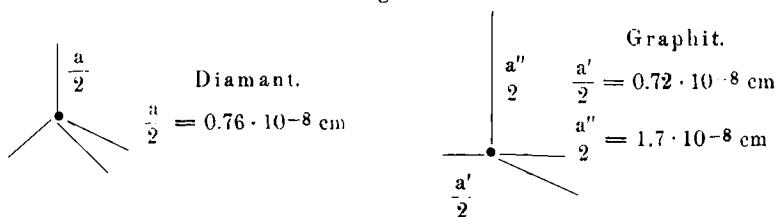
Aufnahmen von Graphitpulver³⁾ ergaben Interferenzbilder, aus denen sich berechnen ließ, daß im Graphit das normale Kohlenstoff-tetraeder stark verändert ist. Der Atomkern scheint in eine der Tetraederflächen gewandert und die zu dieser Fläche senkrechte Tetraederachse stark verlängert.

Figur 1 zeigt die Verhältnisse. Die Strecken $\frac{a}{2}$ bedeuten die halben Atomabstände.

¹⁾ Nachr. der k. Akademie f. Wissensch. Göttingen, Dez. 1915.

²⁾ Phys. Ztschr. 1916, 277. ³⁾ Phys. Ztschr. 1917, 291.

Figur 1.



Dieses Tetraedermodell ist jedoch nur für Graphit gültig, der kurz vorher einige Stunden auf Gelbgut erhitzt war, und ferner unter der Bedingung, daß jeder Druck auf das Pulver vermieden wird. Schon schwaches Zusammendrücken beim Einfüllen in die zu bestrahlende Papierhülse genügt, um a'' um 15 % und mehr zu verkürzen. Debye und Scherrer bemerken hierzu:

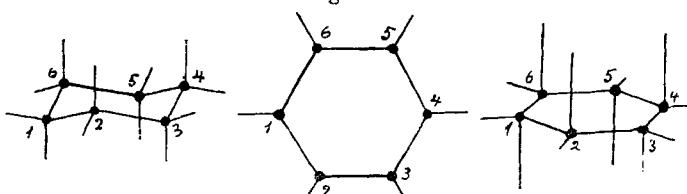
»Der Umstand, daß hier ein rein mechanischer Eingriff solche erhebliche Erfolge zeitigt, muß als äußerst merkwürdig angesehen werden.«

Man wird deshalb das Graphitgitter mit einem gewissen Vorbehalt betrachten müssen. Auch die Theorie, daß die Spaltbarkeit des Graphits auf einer Lösung der Valenzen a'' beruhe, wird man nicht ohne weiteres zustimmen können.

Für das Benzol-Problem ist jedoch vor allem die Schlußfolgerung von Wichtigkeit, die Debye und Scherrer aus dem Vergleich der Krystallgitter von Diamant und Graphit gezogen haben. Danach soll »Kohle in Diamantform als Prototyp der aliphatischen Chemie, Graphit und amorphe Kohle als einfachste Stufen der aromatischen Chemie anzusehen sein«.

Vom chemischen Standpunkte aus erscheint diese Hypothese zunächst nicht begründet. Die Gitter von Diamant wie Graphit enthalten ausschließlich Sechsringe und zwar hydroaromatische Cyclohexanringe. Man erkennt dies deutlich aus Fig. 2.

Figur 2.



Perspektive Seitenansicht der chemischen Bindungen von je 6 C-Atomen im Diamant (Cyclohexanring mit C-Atomen in 2 Ebenen).

Ebene Projektion des Diamant- und Graphitringes.

Perspektive Seitenansicht der chemischen Bindungen von je 6 C-Atomen im Graphit (Cyclohexanring mit C-Atomen in einer Ebene).

Als chemischer Beweis für die aromatische Natur des Graphits kann auch nicht gelten, daß sich aus Graphit im Gegensatz zum Diamant Mellitsäure erhalten läßt.

Auch Graphit ist übrigens schwer angreifbar und liefert zunächst nur Graphitsäure¹⁾.

Daß sich Diamant nicht angreifen läßt, beweist nichts für seine aliphatische Natur. Wäre er angreifbar, so wäre theoretisch kein Grund vor, weshalb nicht aus seinen Cyclohexanringen ebenso gut Mellitsäure entstehen sollte, wie aus denen des Graphits. Denn unverändert ist der C-Ring auch bei Graphit als Ausgangsmaterial nicht mehr. Man darf nicht vergessen, daß der 6-Ring der Mellitsäure (d. h. der Benzolring) im Verhältnis von $1.45 \cdot 10^{-8}$ zu $6.2 \cdot 10^{-8}$, mithin um mehr als das 4-fache gegen Graphit auseinandergezogen ist. Dazu kommt, daß die Anordnung der C-Atome des Benzols in einer Ebene nicht wahrscheinlich ist.

Die Analogie zwischen Benzol und Graphit soll nun weiter darin bestehen, daß in beiden Körpern eine Valenz der C-Atome schwächer ist bzw. verschwindet. Richtig ist allerdings, daß es der Konstitutions-Chemie bisher nicht gelingen wollte, die 4. C-Valenz im Benzol unterzubringen. Die geistreiche, wenn auch künstliche Hypothese Thieles von den Partialvalenzen scheiterte an diesem Punkte. Seine Benzolformel²⁾ mit den in zwei gleiche Teile gespaltenen vierten Valenzen, d. h. mit 5-wertigem Kohlenstoff, ist nicht befriedigend, um so weniger, als er, um die Additionsfähigkeit zu erklären, noch eine sechste neue Partialvalenz annehmen muß. Wenn v. Steiger³⁾ neuerdings behauptet: »Die Thieleschen Vorstellungen über die Bindungsverhältnisse im aromatischen Ring dürften die in der Erfahrung am besten begründete Benzol-Theorie darstellen«, so möchte ich darauf hinweisen, daß die Thielesche Theorie weder mit Anschauungen über die 4 Valenz-Elektronen des C-Atoms vereinbar ist, noch einen Anhaltspunkt für das chemische Verhalten, die Molekularrefraktion, Verbrennungswärme oder das Absorptionsspektrum des Benzols liefert. Auch die zentrische Benzolformel oder die Formel von Werner sind inbezug auf die 4. Valenz unbefriedigend. Debye und Scherrer haben nun die Annahme gemacht, daß die 4. Valenz ein Analogon der schwachen, mechanisch zusammendrückbaren 4. Valenz des Graphit-Kohlenstoffatoms sei. Zum Beweise der Existenz solcher schwacher 4. Valenzen weisen sie auf die Triarylmethyle hin. Dieses Beispiel scheint nicht zulässig. Durch die vereinte Wirkung der Bewegung von drei aromatischen

¹⁾ Staudenmaier, B. 31, 1481 [1898].

²⁾ A. 306, 127 [1899].

³⁾ B. 53, 667 [1920].

Ringen wird hier das zentrale C-Atom in starke Bewegung versetzt, die sich durch Farbenerscheinung äußert. Die Triarylmethyle sind je nach dem Grade der Belastung gelb bis violett gefärbt. Infolge der Bewegung des C-Atoms wird die 4. Valenz intermittierend abgesättigt, ist aber als solche keineswegs abgeschwächt, wie das Verhalten des Triphenylmethyls, z. B. gegen Sauerstoff, beweist.

Den Gedanken von Debye und Scherrer hat neuerdings v. Steiger aufgegriffen und mit Hilfe der Verbrennungswärmen aromatischer Körper zu stützen versucht¹⁾. Gerade die Verbrennungswärme des Benzols spricht jedoch gegen die Auffassung von Debye und Scherrer.

Es soll der Einfachheit wegen zunächst die vermutlich für 18° sehr annähernd zutreffende Annahme gemacht werden, daß die Dissoziierungsarbeit der C-H-Bindungen im Benzol gleich der bei gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen sei. Diese Arbeit würde auch durch eine gemeinsame, schwingende Bewegung — die das chemische Verhalten des H stark beeinflussen muß — nicht geändert werden. Dann würde der Anteil der 6 H-Atome an der Verbrennungswärme $6 y = 180$ Cal. sein. Zieht man diesen Betrag von der Verbrennungswärme des Benzoldampfes ab, die nach den neuesten Bestimmungen von Roth 788.7 Cal., von Richard und Barry 786.7 Cal., im Durchschnitt mithin 787.7 Cal. beträgt, so bleiben 607.7 Cal. oder für die Loslösung und Verbrennung eines C-Atoms im Benzol $x_B = 101.3$ Cal. Stellt man diese Größe im Vergleich mit $x = 96$ bei gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, so ergibt sich ein Mehr von 5.3 Cal. Diesen Unterschied findet man, wie ich gezeigt habe²⁾, auch für andere aromatische Kohlenwasserstoffe. Vergleicht man x_B mit der entsprechenden Größe x_g von Graphit = 94.3 Cal., so erhöht sich der Unterschied sogar auf $x_B - x_g = 7$ Cal. Dies würde für jeden Sechsring ein Mehr von 42 Cal. bedeuten. Dieses Ergebnis berechtigt zu der Schlußfolgerung, daß Benzol-Kohlenstoffatome bzw. Benzolringe im Graphit nicht vorhanden sein können. Da die Summe der Dissoziierungsarbeit für die 4 Valenzen eines C-Atoms bei Graphit und Diamant (deren Verbrennungswärmen fast gleich sind) annähernd übereinstimmt, andererseits die Dissoziierungsarbeit für ein C-Atom aus Benzol aber um 5.3 Cal. kleiner ist, so stellt der Benzolring einen besonderen Typus der Bindung dar.

Auf einem etwas umständlicheren Wege hat v. Steiger³⁾ den Betrag x_B berechnet, den er $z - \frac{3}{2}y$ nennt, und im Durchschnitt

¹⁾ B. 53, 666 [1920].

²⁾ B. 52, 1507 [1919].

³⁾ B. 53, 675 [1920].

100.4 Cal. gefunden. Der kleine Unterschied gegen die oben gefundenen 101.3 Cal. röhrt daher, daß v. Steiger die älteren Werte von Stohmann benutzt. Der Vergleich mit Graphit führte zur Differenz von 6.1 Cal., die »mit allem Vorbehalt« auf die Nebenbindungen der a'' -Valenzen im Graphit zurückgeführt werden. Hier hat der versuchte Identitätsbeweis v. Steigers von Graphit und Benzolringen eine große Lücke. Auf seine Berechnung der absoluten Zahlen des Dissoziierungsarbeit will ich nicht eingehen, da sie auf der Grundlage der von Fajans für die Dissoziierungsarbeit von Diamant angenommenen, viel zu hohen Zahl beruht. Bemerkt sei nur, daß die Größe, die v. Steiger für den Abstand der Benzol-Kohlenstoffatome annimmt ($1.45 \cdot 10^{-8}$ cm), mit den Beobachtungen von Debye und Scherrer ($6.2 \cdot 10^{-8}$ cm) im Widerspruch steht.

Die kinetische Benzolformel führt zu der Anschauung, daß das Energieplus von 5.3 Cal. für ein aromatisches C-Atom gegenüber einem aliphatischen mit seiner erhöhten Bewegung zusammenhängt. Es ist dies die logische Folgerung der Theorie, daß das Energieplus der mehrfachen Bindungen auf eine kinetische Ursache zurückzuführen ist. Fajans¹⁾ hat nun neuerdings ganz allgemein bestritten, daß eine mehrfache Bindung einen Energiezuwachs bedeute, denn es finde »bei der Bildung einer doppelten oder dreifachen Bindung aus Atomen nicht eine Energiespeicherung, sondern eine Energieabgabe statt«. Ich unterlasse es, die Ergebnisse der meines Erachtens nicht zutreffenden Berechnungen von Fajans zu erörtern, und beschränke mich darauf, die Verhältnisse an folgendem Beispiel klarzustellen:

Die Verbrennungswärmern von Äthan und Äthylen sind beide von Berthelot und Matignon bestimmt, die 370.9 Cal. bzw. 340 Cal. fanden. Macht man die wahrscheinliche Annahme, daß Q_{CH} in beiden Kohlenwasserstoffen bei 18° annähernd den gleichen Wert hat (wie dies auch Fajans voraussetzt), so ergibt sich für die Lösung und Verbrennung (Größe x) eines C-Atoms im

$$\text{Äthan } \frac{1}{2}, (370.9 - 6 \cdot 30) = 95.5 \text{ Cal.},$$

$$\text{Äthylen } \frac{1}{2}, (340.0 - 4 \cdot 30) = 110 \quad \rightarrow$$

Der Unterschied von 14.5 Cal. ist die Mehrenergie des doppeltgebundenen C-Atoms. Führt man die Rechnung für Acetylen aus, dessen Verbrennungswärme nach Berthelot 314.9 Cal. beträgt, so ergibt sich:

$$\frac{1}{2}, (314.9 - 2 \cdot 30) = 127.4 \text{ Cal.}$$

Das Plus der Energie eines C-Atoms gegenüber Äthan beträgt hier 31.9 Cal.

¹⁾ B. 53, 660 [1920].

Nun ist es selbstverständlich, daß die Dissoziierung auch der mehrfachen Bindungen Arbeit erfordert, sonst wären die betreffenden Körper bei 18° nicht existenzfähig. Nur wird die Arbeit durch die innere Molekularenergie bedeutend erleichtert. Die absoluten Werte sind folgende:

Ist die Dissoziierungsarbeit für ein C-Atom bei gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen = 177.6 Cal.¹⁾), so beträgt sie im Äthylen nur $177.6 - 14.5 = 163.1$ Cal. und im Acetylen nur $177.6 - 31.9 = 145.7$ Cal.

Diese nunmehr ermittelten absoluten Unterlagen beweisen die Richtigkeit der älteren Annahmen von relativen Energiespeicherungen der mehrfachen Bindungen, auf welche die Lehrbücher der Chemie hinweisen. Die Meinung von Fajans, daß dieser Hinweis in den Werken von Küster und Thiel oder von Smiles und Herzog »irreführend« sei, ist demnach nicht begründet.

154. R. F. Weinland und J. Heinzler: Über die Brenzcatechin-arsensäure (II.)

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 21. April 1920.)

In der ersten Abhandlung²⁾ hatten wir mitgeteilt, daß sich aus Brenzcatechin und Arsensäure in konz. wäßriger Lösung eine sehr gut kristallisierende Tribrenzcatechin-arsensäure,



bildet.

Wie wir uns zunächst überzeugten, reagiert das Brenzcatechin unter diesen Umständen mit der Phosphorsäure nicht. Daß die Arsensäure hierzu befähigt ist, röhrt wohl von dem metallischen Einschlag des Arsens her, insofern früher beobachtet wurde, daß das Brenzcatechin mit Metallhydroxyden sowie mit typischen Metallsäuren leicht reagiert.

Wir haben die Untersuchung der Brenzcatechin-arsensäure fortgesetzt, sowie noch einige weitere Salze von ihr dargestellt und berichten hierüber im Folgenden:

Fürs erste hat Hr. Prof. Dr. P. Niggli, Vorstand des hiesigen mineralogischen Institutes, die krystallographische Untersuchung dieser ausgezeichnet krystallisierenden Säure, sowie einiger ihrer Salze³⁾

¹⁾ B. 53, 1847 [1920], Verbrennungswärme und Dissoziierungsarbeit.

²⁾ B. 52, 1816 [1919].

³⁾ Die genaue krystallographische und optische Beschreibung findet sich im Zentralblatt für Mineralogie 1920.