

363. K. v. Auwers: Über die Molekularrefraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe und den »aromatischen« Kohlenstoff.

(Eingegangen am 4. Oktober 1921.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹⁾ sucht v. Steiger den Nachweis zu führen, daß sich Molekularrefraktionen von Kohlenwasserstoffen statt aus Atomrefraktionen ebenso gut aus »Bindungsrefraktionen« berechnen lassen, und daß »alle (C-C)-Bindungen und alle (C-H)-Bindungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen unter einander gleich, von den aliphatischen jedoch verschieden sind«. Der Kohlenstoff wird dabei in den aromatischen Verbindungen als praktisch dreiwertig angenommen.

Die Zulässigkeit der vorgeschlagenen Berechnungsweise liegt auf der Hand, denn es ist lediglich eine Frage der Zweckmäßigkeit, in welche Summanden man die Molekularrefraktionen zerlegen will. Ob die Steigersche Methode vor der Brühlschen Vorzüge besitzt, ließe sich nur auf Grund einer umfangreichen Untersuchung feststellen, doch liegt hierzu vorläufig kein Anlaß vor, da v. Steiger selber theoretische Bedenken gegen die Anwendung dieser Berechnungsweise auf alle beliebigen organischen Verbindungen hat.

Wichtiger ist der zweite Punkt, da er eines der Grundprobleme der organischen Chemie berührt.

v. Steiger vergleicht die Molekularrefraktion des Benzols, des Diphenyls und des Naphthalins miteinander und stellt für sie die folgenden beiden²⁾ Tabellen auf.

Tabelle 1.

	1	2	3
	Summationsgleichungen aus Atomkonstanten	Summationsgleichungen aus Bindungskonstanten	Additivitätsbedingungen
Benzol . .	$6 C_{ar} + 8 H_{ar} = A$	$6 (C - C)_{ar} + 6 (C - H)_{ar} = A$	$A = 3 (B - C)$
Diphenyl . .	$12 C_{ar} + 10 H_{ar} = B$	$13 (C - C)_{ar} + 10 (C - H)_{ar} = B$	$B = C + \frac{A}{3}$
Naphthalin . .	$10 C_{ar} + 8 H_{ar} = C$	$11 (C - C)_{ar} + 8 (C - H)_{ar} = C$	$C = B - \frac{A}{3}$

¹⁾ B. 54, 1381. [1921].

²⁾ Ich beschränke mich im Folgenden auf die M_α -Werte: für M_β und M_γ gilt dasselbe.

Tabelle 2: M_α -Werte für die aromatischen Kohlenwasserstoffe.

1	2	3	4
Experimentelle Werte	Auf Grund der Beziehungen der Tabelle 1 Spalte 3 umgerechnete Werte	Aus Bindungskonstanten summierte Werte $(C-H)_{ar} = 1.40$ $(C-C)_{ar} = 2.92$	Nach Brühl summierte Werte
$A = 25.93$	25.74	25.92	26.09
$B = 51.91$	51.97	51.96	49.99
$C = 43.33$	43.27	43.32 ¹⁾	41.30

Die Zahlen der zweiten Tabelle sollen die Richtigkeit der aufgestellten Sätze und die Überlegenheit des neuen Rechenverfahrens beweisen. In der Tat erscheint die Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Werte in Spalte 1—3 dieser Tabelle so vortrefflich, daß sie auch auf den überzeugend wirken könnte, der ein umfangreicheres Beweismaterial für die Steigersche Hypothese gewünscht hätte.

Indessen ändert sich bei genauerer Prüfung das Bild. v. Steiger selber hebt hervor, daß man bei der Ableitung von Atomrefraktionen aus den von ihm benutzten experimentellen Werten für die Molekularrefraktionen der drei Kohlenwasserstoffe und den von ihm angenommenen Additivitätsbedingungen zu lauter negativen Werten für »aromatischen« Wasserstoff (H_{ar}) gelangt, was schwerlich eine physikalische Bedeutung haben könne. Er folgert daraus, daß die Zerlegung der Molekularrefraktionen aromatischer Kohlenwasserstoffe in Atomrefraktionen physikalisch nicht berechtigt sei, während m. E. der Schluß näher gelegen hätte, daß die Voraussetzungen für seine Berechnungsweise unzutreffend sind.

Ebenso ist es bereits v. Steiger aufgefallen, daß die von ihm berechneten Bindungsrefraktionen für $(C-H)_{ar}$ mit abnehmender Wellenlänge fallen, statt zu steigen, und er vermag für dieses — in der Tat physikalisch unverständliche — Verhalten zurzeit eine eindeutige Erklärung nicht zu geben. Wieder ergibt sich der einfache Schluß, daß diese Erscheinung lediglich eine Folge irriger Voraussetzungen ist.

Bedenklich erscheint ferner, daß v. Steiger aus den jeweils 3 Werten, die er nach je 3 Ansätzen für $(C-C)_{ar}$ und $(C-H)_{ar}$ erhält, nicht die Mittelwerte bildet, sondern ohne Angabe von Gründen für diese Bindungsrefraktionen Zahlen wählt, die z. T. erheb-

¹⁾ Im Original steht 43.37.

lich bald über, bald unter dem Mittel liegen, obwohl die 3 Berechnungsweisen an sich gleichwertig erscheinen. Hierdurch kommt in die Berechnung der Werte in Spalte 3 der Tabelle 2 eine gewisse Willkür, doch sei bemerkt, daß man ganz ähnliche Zahlen für die Molekularrefraktionen erhält, wenn man mit den Mittelwerten rechnet, da sich die Abweichungen der Steigerschen Zahlen bei der Rechnung ziemlich aufheben.

Ganz abgesehen aber von diesen Einwänden theoretischer Natur ist Steigers Hypothese deshalb unhaltbar, weil ihre experimentelle Grundlage fehlerhaft ist, denn der eine der 3 Werte, auf denen seine ganze Beweisführung beruht, stimmt nicht. Die von ihm für Benzol und Diphenyl angenommenen Werte der Molekularrefraktion sind einwandfrei und werden durch neuere Beobachtungen¹⁾ bestätigt. Dagegen sind die entsprechenden Werte für Naphthalin erheblich zu niedrig. v. Steiger kommt zu diesen Werten dadurch, daß er Beobachtungen von Chilesotti²⁾ über die Brechungsindices des Naphthalins mit Bestimmungen der Dichte dieses Kohlenwasserstoffs von W.H. Perkin sen.³⁾ und R. Schiff⁴⁾ kombiniert und aus diesen Daten die Molekularrefraktion für die verschiedenen Wasserstofflinien berechnet. Dieses Verfahren ist jedoch ganz unzulässig, denn es verstößt gegen den ersten Grundsatz aller spektrochemischer Forschung, daß Brechungsindices und Dichte an dem gleichen Präparat bestimmt werden müssen.

Chilesotti untersuchte ein Präparat, bei dem sowohl die Dichte, wie die Indices beträchtlich niedriger waren als bei den Präparaten anderer Forscher, im Einklang mit der allgemeinen Beobachtung, daß sich beide Eigenschaften in gleichem Sinn zu ändern pflegen. Folgende Zusammenstellung der auf gleiche Temperatur umgerechneten Konstanten läßt dies erkennen.

	d_4^{85}	n_a^{85}
Chilesotti	0.9670	1.57375
Perkin	0.9754	—
Nasini und Bernheimer ⁵⁾ . . .	0.9724	1.5806
Auwers und Frühling ⁶⁾ . . .	0.9753	1.5817
Krollpfeiffer ⁷⁾	0.9757	1.5814.

¹⁾ Auwers, A. 419, 104 [1919]; Auwers und Frühling. A. 422, 225 [1921]. ²⁾ G. 30, I, 157 [1900].

³⁾ Soc. 69, 1195 [1896]. ⁴⁾ A. 223, 262 [1884].

⁵⁾ G. 15, 85 [1885]. ⁶⁾ A. 422, 200 [1921].

⁷⁾ Zur Erlangung eines möglichst sicheren Wertes für die Molekularrefraktion des Naphthalins wurde sie nochmals bestimmt, und zwar an einem Präparat, das je 4 mal aus Eisessig, Aceton und Alkohol um-

Man darf also nicht gleichzeitig mit dem Chilesottischen Wert für n^{85} und dem weit höheren $d^{85} = 0.9752$ rechnen, wie es v. Steiger tut; dem so von ihm erhaltenen Wert $M_a = 43.33$ kommt daher keine reale Bedeutung zu.

Aus den Chilesottischen Bestimmungen berechnet sich der Wert $M_a = 43.70$; noch etwas höhere Zahlen geben die drei anderen Beobachtungsreihen, nämlich 43.96 (Nasini und Bernheimer), 43.90 (Auwers und Frühling) und 43.86 (Krollpfeiffer). Man darf diese letzten Werte als zuverlässig ansehen, zumal auch die von A. Frühling und Krollpfeiffer gefundenen Werte für die Dichte des Naphthalins mit Perkins Bestimmung fast zusammenfallen.

Setzt man das Mittel dieser drei Zahlen in Tabelle 2 ein und berechnet wieder nach den Ansätzen von Tabelle 1, Spalte 3 die Molekularrefraktionen der drei Körper auseinander, so ergeben sich die in Tabelle 3 unter 1 und 2 verzeichneten Werte.

Tabelle 3.

1	2	1 ^a	2 ^a
A = 25.93	24.00	A = 25.93	24.00
B = 51.91	52.55	B = 51.7	52.34
C = 43.91	43.27	C = 43.7	43.06

Die Zahlen zeigen, daß die Voraussetzung der Additivität nicht erfüllt ist, vielmehr die Bindungsverhältnisse in den einzelnen Körpern ungleich sind, wie es die nach der Brühlschen Methode berechneten Zahlen (s. Tab. 2) in bekannter Weise zum Ausdruck bringen.

Nun sind aber, was v. Steiger übersehen hat, die Werte A, B und C gar nicht streng vergleichbar miteinander, da dass

krystallisiert worden war. (Vgl. Willstätter und Hatt, B. 45, 1474 [1912]). Folgende Daten wurden gefunden:

$$d_4^{99,8} = 0.9643; \text{ daraus } d_4^{99,6} = 0.9645. \quad n_a = 1.57472, \quad n_D = 1.58218, \\ n_2 = 1.60328, \quad n_v = 1.62361 \text{ bei } 99,6^\circ.$$

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_8^{[5]}$ (128.06)	41.30	41.64	1.12	1.80
Gef.	43.86	44.32	1.76	2.94
EM	+ 2.56	+ 2.68	+ 0.64	+ 1.14
EΣ	+ 2.00	+ 2.09	+ 57%	+ 63%

Hrn. Dr. F. Krollpfeiffer sage ich für die Ausführung dieser Untersuchung besten Dank.

Benzol bei niedriger, das Diphenyl und Naphthalin aber bei verhältnismäßig hoher Temperatur untersucht wurden, und die nach der Lorenz-Lorentzschen Formel berechnete Molekularrefraktion mit der Temperatur etwas steigt. Das Maß dieser Zunahme schwankt bei den verschiedenen Verbindungen etwas, doch läßt sich aus zahlreichen Beobachtungen Eykmans entnehmen, daß von den Werten für B und C etwa 0.2—0.25 abzuziehen ist, um sie mit A vergleichbar zu machen.

Führt man die Rechnung mit den dergestalt abgeänderten Zahlen durch, so erhält man die Werte in Spalte 1^a und 2^a von Tabelle 3, die dasselbe besagen, wie die zuvor berechneten.

Daß sich aus den hier benutzten Werten für A, B und C auch keinerlei konstante Atom- oder Bindungsrefraktionen ableiten lassen, braucht kaum besonders gesagt zu werden; man erhält nach den Steigerschen Ansätzen völlig regellose Werte, von denen die für H_{ar} wiederum fast sämtlich negativ sind.

Bemerkt sei endlich noch, daß auch für die Berechnung der Molekularrefraktionen der Homologen des Benzols und anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe die Steigerschen aromatischen und aliphatischen Bindungsrefraktionen gänzlich ungeeignet sind, da mit der Anzahl der Seitenketten die Differenzen zwischen gefundenen und berechneten Werten immer stärker anwachsen.

Die Molekularrefraktionen aromatischer Kohlenwasserstoffe lassen sich also nicht unter der Annahme berechnen, daß alle Kohlenstoffatome dieser Substanzen durch eine besondere Art unter sich gleicher Bindungen mit gleicher spektrochemischer Wirkung miteinander verbunden sind, und damit ist diese Steigersche Hypothese als irrtümlich erwiesen. Daß dieses Ergebnis im Einklang mit allen spektrochemischen Erfahrungstatsachen steht, braucht nicht im einzelnen dargelegt zu werden; erinnert sei nur daran, daß eine Konjugation in Methan, wie Benzol-Derivaten der Art und häufig auch der Stärke nach den gleichen optischen Einfluß ausübt und daß, wie an anderer Stelle¹⁾ gezeigt wurde, der spektrochemische Charakter cyclischer Verbindungen sich gesetzmäßig stufenweise mit dem Grad seiner Sättigung ändert. Noch weniger braucht ausführlich bewiesen zu werden, daß die Annahme völlig oder nahezu gleicher (C-C)- und (C-H)-Bindungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen auch vom Standpunkt der reinen Chemie keinen Fortschritt, sondern einen Rückschritt bedeuten würde, denn daß

¹⁾ Auwers, A. 415, 98, 135 ff. [1918].

die Stärke dieser Bindungen — und nicht nur dieser — von Fall zu Fall erheblich wechseln kann, ist allgemein anerkannt, und man strebt bekanntlich eifrig danach, durch die weitergehende Auflösung oder sonstige Verfeinerung der alten Strukturformeln dieser Erkenntnis Rechnung zu tragen.

Letzten Endes liegt der Steigerschen refraktometrischen Hypothese, ebenso wie früheren thermochemischen Betrachtungen des gleichen Autors¹⁾, der Gedanke zu Grunde, daß es ein — praktisch — dreiwertiges »aromatiches« Kohlenstoffatom vom Graphit-Typus gebe, das wesensverschieden von dem vierwertigen »Diamant-Kohlenstoffatom« in den Paraffinen sei; eine Vorstellung, zu der v. Steiger durch die bekannten Untersuchungen von Debye und Scherrer²⁾ über die räumliche Struktur des Diamanten und des Graphits geführt wurde.

Hierzu sei nur kurz bemerkt, daß die interessanten Ergebnisse dieser Forscher den Chemiker keineswegs zu dieser Annahme zwingen. Was Debye und Scherrer unter den 3 Hauptvalenzen des »Graphit-Kohlenstoffatoms«, die im Winkel von 120° zu einander liegen, und der dazu senkrechten vierten, schwachen Nebenvalenz verstehen, ist für mich nicht klar ersichtlich, da die dem Chemiker geläufige Vorstellung gerichteter Valenzen der Physik sonst fremd ist. Jedenfalls führt aber das Thielesche Benzol-Schemia im wesentlichen zu demselben Bilde, wenn man — was selbstverständlich ist — die an den Doppelbindungen beteiligten Valenzeinheiten nicht als solche über Eck, sondern ihre Resultante in der Richtung der Diagonale wirken läßt, während die dabei übrigbleibenden Restbeträge an Affinität sich z. T. zwischen den einfach gebundenen Kohlenstoffatomen ausgleichen, z. T. aber frei bleiben und im Sinne von Debye und Scherrer den Zusammenhalt der einzelnen Schichten im Graphit oder in analog gebauten aromatischen Kohlenwasserstoffen vermitteln. Will man auf Grund dieser Vorstellung die Kohlenstoffatome im Benzolring »dreiwertig« nennen, so muß man folgerichtig diese Bezeichnung auch auf die an einer olefinischen Doppelbindung beteiligten Kohlenstoffatome anwenden, und die Kohlenstoffatome im Acetylen sind dann zweiwertig. Es wäre dies aber nur ein irreführendes Spiel mit Worten, denn dieser »zwei-, drei- und vierwertige« Kohlenstoff entspricht nicht, wie die wechselnden Valenzstufen anderer Elemente, verschiedenen Oxydations- oder Ladungsstufen, sondern es ist stets der selbe vierwertige Kohlenstoff, und nur Verteilung oder Ausgleich der Affinität sind anders.

¹⁾ B. 53, 666 [1920].

²⁾ Phys. Ztschr. 18, 291 [1917].

Debye und Scherrer¹⁾ betrachten anscheinend den »dreiwertigen« Kohlenstoff im Triphenylmethyl als ein Analogon zum »dreiwertigen Graphit-Kohlenstoff«, aber das Beispiel des Triphenylmethys beweist umgekehrt mit besonderer Deutlichkeit, daß die scheinbare Dreiwertigkeit keine spezifische Eigentümlichkeit des Graphit- oder Benzol-Kohlenstoffs ist, denn in jenem Kohlenwasserstoff erscheint ja gerade das aliphatische Kohlenstoffatom des Moleküls als dreiwertig. Daß es sich in allen Fällen nur um den Schein der Dreiwertigkeit handelt, geht aus dem chemischen Verhalten der einzelnen Verbindungen klar hervor; man denke nur an das Nebeneinanderbestehen von Triphenylmethyl- und Hexaphenyläthan-Molekülen oder an die Leichtigkeit, mit der in der Regel organische Radikale, Olefine und aromatische Körper vom Typus der Amine und Phenole verschiedene Stoffe anlagern. Ebenso bekannt ist, daß umgekehrt der Formel nach ungesättigte Substanzen zu diesen oder jenen Additionsreaktionen nicht befähigt sind, weil entweder im Molekül eine weitgehende Neutralisation der verfügbaren Bindungseinheiten stattgefunden hat, oder andere Einflüsse, z. B. räumliche, die Anlagerung verhindern. Wollte man beginnen, diese und ähnliche Erscheinungen der organischen Chemie, beispielweise die ungleiche Festigkeit verschiedener Ringsysteme, durch verschiedene Arten von Kohlenstoffatomen zu erklären, so könnte man nicht bei der Zweizahl stehen bleiben, sondern wäre gezwungen, eine ganze Schar von ihnen anzunehmen, die schon bei einfachen Reaktionen ineinander übergehen könnten, und käme damit zu unmöglichen Vorstellungen. Dagegen erlaubt die Thielesche Theorie von den Partialvalenzen schon in ihrer derzeitigen Form in vielen Fällen eine befriedigende Erklärung der nach außen wechselnd erscheinenden Valenzbetätigung des Kohlenstoffs. Der Ausbau dieser Theorie dürfte daher neben den Fortschritten der Koordinationslehre der sicherste Weg für eine erfolgversprechende weitere Entwicklung der Strukturlehre sein.

Marburg, Chemisches Institut.

¹⁾ a. a. O., S. 301 Anm.