

438. Julius Thomsen: Die Constitution des Benzols.

(Eingegangen am 24. Sept.; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die mannigfaltigen Formeln, welche einem gesättigten Kohlenwasserstoffe, C_6H_6 , entsprechen könnten, lassen sich, je nach der Anzahl von einfachen, doppelten und dreifachen Bindungen der Kohlenstoffatome, in neun Gruppen einreihen (vgl. meine Mittheilung in diesen Berichten XIII, 1388). Unter diesen vielen Formeln giebt es aber nur zwei Gruppen, welche der bekannten aus dem chemischen Verhalten des Benzols abgeleiteten Bedingung entsprechen, drei und nur drei Isomerien von der Formel C_6H_4AB zu gestatten. In der einen dieser Gruppen sind die sechs Kohlenstoffatome durch drei einfache und drei doppelte, in der zweiten dagegen durch neun einfache Bindungen verbunden.

Zu der ersten Gruppe gehört die von Kékulé vorgeschlagene und gewöhnlich benutzte Constitutionsformel, welche eine ringförmige Bindung mit abwechselnd einfacher und doppelter Bindung enthält; zu der zweiten Gruppe gehört die namentlich von Ladenburg verteidigte Formel, in welcher die sechs Kohlenstoffatome durch neun einfache Bindungen verknüpft sind, indem jedes Kohlenstoffatom drei andere Kohlenstoffatome bindet.

Durch die von mir auf Grundlage der Erfahrung bezüglich der Constitution anderer Kohlenwasserstoffe abgeleitete Chemie der Bildungs- und Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe ist es möglich über die Frage zu entscheiden, welche von diesen beiden Constitutionsformeln der Erfahrung entspricht und demnach zukünftig als der wahrscheinlichste Ausdruck für die Constitution des Benzols zu benutzen sein wird.

Durch meine Untersuchungen ist es mir gelungen (vgl. meine Mittheilung in diesen Berichten XII, 1321), die Grösse der durch die gegenseitige Bindung der Kohlenstoffatome sich entwickelnde Energie zu messen, und zwar hat die Untersuchung das Resultat gegeben, dass bei der einfachen und der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome eine gleich grosse Energie entwickelt wird, dass aber bei der dreifachen Bindung die entwickelte Energie als Null anzusehen ist.

Dieses Resultat ist beim ersten Anblicke im höchsten Grade befremdend; denn man möchte geneigt sein die mehrfache Bindung als eine kräftigere Reaction als die einfache anzusehen, während das Entgegengesetzte aus den direkten Messungen hervorgeht; bezeichnen wir nämlich mit r die durch die einfache Bindung entwickelte Energie, dann giebt die zweite Valenz Null und die dritte Valenz $-r$, demnach die doppelte Bindung r und die dreifache Null.

In der That stimmt aber dieses Resultat vollständig mit dem Charakter der Kohlenstoffverbindungen überein. Die Beständigkeit

einer chemischen Verbindung ist bis zu einem gewissen Grade abhängig von der bei der Bildung derselben entwickelten Energie, denn bei der Zersetzung wird eine entsprechende Energieverwandlung nöthig. In den Paraffinen, wo alle Kohlenstoffatome durch einfache Valenzen gebunden sind, und wo alle Affinitätseinheiten der Kohlenstoffatome befriedigt sind, kann eine Zersetzung nur dann stattfinden, wenn die Affinität der einzelnen Atome überwunden werden kann, wozu ein Energieaufwand nöthig ist. In der Gruppe der Paraffine ist jede Spaltung derselben mit einer Wärmeabsorption von 14570° verbunden, und der die Spaltung hervorbringende Körper muss deshalb eine solche Energie abgeben, um sich mit den abzuspaltenden Radikalen vereinigen zu können.

Ein abweichendes Verhalten findet aber in der Gruppe der ungesättigten Kohlenwasserstoffe statt; in diesen sind zwar alle Wasserstoffatome mit den Kohlenstoffatomen und diese gegenseitig mit derselben Energie von 14570° wie in den Paraffinen, gebunden; aber zwei oder mehrere Kohlenstoffatome sind durch zwei- oder dreifache Bindung aneinander verknüpft, und eben diese mehrfachen Bindungen bilden die Angriffspunkte für die chemisch reagirenden Körper. Wenn z. B. ein Molekül Chlor auf ein Molekül Aethylen reagirt, wodurch die doppelte Bindung der beiden Kohlenstoffatome in eine einfache übergeht, dann kann das Chlor mit seiner vollen Energie sich an die beiden Kohlenstoffatome knüpfen, indem die Ueberführung der doppelten Bindung in die einfache von keinem Energieaufwand begleitet ist. Es verbindet sich demnach Chlor leicht und direkt mit dem Aethylen und zwar mit der ganzen Energie, welche der Affinität zwischen Chlor und Kohlenstoff entspricht.

Noch kräftiger ist die Wirkung des Chlors auf dreifache Bindungen enthaltende Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Acetylen; denn die Ueberführung der dreifachen Bindung in die zweifache, oder einfache ist von einer Entwicklung von Energie begleitet, welche sich der durch die Affinität des Chlors zum Kohlenstoff entwickelten hinzuaddirt.

Wenn aber Chlor auf ein Paraffin reagiren soll, muss eine Spaltung eintreten, die 14570° absorbirt, gleichgültig ob die Reaktion eine Abtrennung eines Wasserstoffatoms, oder eine Spaltung in zwei kohlenstoffhaltigen Radikalen bewirkt.

Eben deshalb sind die Paraffine mit den einfachen Bindungen so widerstandsfähig, während die mehrfache Bindungen enthaltenden Kohlenstoffverbindungen leicht angegriffen werden, und zwar durch Aufhebung dieser mehrfachen Bindungen.

Der gewöhnlichen Auffassung zufolge sollte das Benzol doppelte Bindungen der Kohlenstoffatome enthalten; diese Annahme stimmt aber durchaus nicht mit dem chemischen Verhalten des Benzols über-

ein, denn die muthmasslichen doppelten Bindungen des Benzols können nur durch sehr kräftige Reaktionen in einfache Bindungen überführt werden, während bei allen schwächeren Reaktionen nur eine Substitution der Wasserstoffatome stattfindet. Die starke Widerstandsfähigkeit des Benzols deutet auf die Abwesenheit mehrfacher Bindungen.

Die Frage bezüglich der Constitution des Benzols lässt sich aber auf experimentellem Wege entscheidend beantworten. Nach meinen eben citirten Untersuchungen influirt die Art der Bindung der Kohlenstoffatome bedeutend auf die bei der Bildung eines Kohlenwasserstoffes entwickelte Energie, und es lässt sich mit Bestimmtheit entscheiden, ob ein Kohlenwasserstoff nur einfache Bindungen, oder theilweise einfache und mehrfache Bindungen enthält.

Das Benzol, C_6H_6 , enthält in seinen sechs Kohlenstoffatomen vierundzwanzig Valenzen, von denen sechs durch Wasserstoff befriedigt sind. Die übrigen achtzehn Valenzen können nun durch verschiedene Bindungen der Kohlenstoffatome befriedigt werden; aber nur zwei Arten von Bindungen entsprechen dem allgemeinen chemischen Verhalten des Benzols, nämlich den bekannten drei Isomerien. Die achtzehn Valenzen können nun entweder als drei einfache und drei doppelte, oder als neun einfache Bindungen befriedigt sein. Da aber den einfachen und den doppelten Bindungen eine gleich grosse Energieentwicklung entspricht, nämlich für jede Bindung 14570° , würde die erstgenannte Art der Bindung eine um $3 \cdot 14570^\circ$ geringere Energieentwicklung geben als die letztere und die Verbrennungswärme des ersteren Körpers würde demnach um 43710° grösser ausfallen als diejenige der letzteren.

Nach meinen citirten Untersuchungen ist die Wärmetönung bei der Bildung eines gasförmigen Kohlenwasserstoffs bei constantem Volumen durch die Formel:

$$(C_n, H_{2m}) = -nd + (2m + x + y)r,$$

ausgedrückt, indem d die Dissociationswärme des Kohlenstoffs oder 39200° bezeichnet, x und y die Anzahl der einfachen und doppelten Bindungen und r die Wärmetönung bei der gegenseitigen Bindung zweier Kohlenstoffatome oder eines Kohlenstoffatoms und eines Wasserstoffatoms; dieser Werth beträgt 14570° . Für das Benzol ist nach den beiden Hypothesen entweder

$$\begin{array}{ll} x = 3 & \text{oder} & x = 9 \\ y = 3 & & y = 0 \\ 2m = 6 & & 2m = 6 \end{array}$$

und die Bildungswärme des gasförmigen Benzols bei constantem Volumen wird demnach

$$\begin{array}{l} \text{entweder } -6 \cdot 39200^\circ + 12 \cdot 14570^\circ = -60360^\circ \\ \text{oder } -6 \cdot 39200^\circ + 15 \cdot 14570^\circ = -16650^\circ. \end{array}$$

Die Bildungswärme des Benzols für constanten Druck ist um 1160° grösser als die angegebenen Werthe, wird demnach bezugsweise — 59200 und — 15490° . Wenn diese Werthe von der Verbrennungswärme der Bestandtheile des Benzols abgezogen werden, resultirt die Verbrennungswärme des Benzols. Die Verbrennungswärme für sechs Kohlenstoff und sechs Wasserstoffatome ist

$$6 \cdot 96960^{\circ} + 3 \cdot 68360^{\circ} = 786840^{\circ}$$

und die Verbrennungswärme des gasförmigen Benzols würde alsdann nach den beiden Hypothesen

$$\text{entweder } 786840^{\circ} + 59200^{\circ} = 846040^{\circ}$$

$$\text{oder } 786840^{\circ} + 15490^{\circ} = 802330^{\circ}.$$

Meine in diesen Berichten publicirte, experimentelle Untersuchung über die Verbrennungswärme des Benzols im gasförmigen Zustande giebt den Werth 805800° ; dieses Resultat ist entscheidend bezüglich der Constitution des Benzols. Es wird nämlich die Verbrennungswärme des gasförmigen Benzols:

berechnet für drei einfache und drei zweifache Bindungen 846040°

berechnet für neun einfache Bindungen 802330°

experimentell gefundene Verbrennungswärme 805800° .

Die Uebereinstimmung der durch die direkten Verbrennungsversuche gefundenen Werthe mit demjenigen, welcher, — nach der von mir auf Grundlage der Erfahrung entwickelten Chemie —, für eine Bindung der Kohlenstoffatome des Benzols mittelst neun einfacher Valenzen resultirt; und die bedeutende Abweichung von 40000° oder 5 pCt. von demjenigen Werthe, welcher einem Benzol mit drei einfachen und drei zweifachen Bindungen entsprechen würde, führt zweifelsohne zu dem folgenden Schluss:

Die sechs Kohlenstoffatome des Benzols sind durch neun einfache Bindungen mit einander verknüpft, und die bisherige Annahme einer Constitution des Benzols mit drei einfachen und drei zweifachen Bindungen stimmt nicht mit der Erfahrung überein.

In verschiedener Art lässt sich eine Verkettung der sechs Kohlenstoffatome des Benzols durch neun einfache Bindungen denken; am einfachsten wird die Constitution, wenn jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen verbunden gedacht wird.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, September 1880.