

415. A. Horstmann: Ueber die physikalischen Eigenschaften des Benzols.

(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die interessante Abhandlung Baeyer's über die Constitution des Benzols¹⁾ veranlasst mich, einige Bemerkungen zu veröffentlichen, welche sich mir früher schon bei anderer Gelegenheit aufgedrängt hatten. Baeyer kommt zu dem Schlusse, dass in dem Benzol und in seinen Derivaten von gleicher Sättigung ein eigenartiges Gleichgewicht der chemischen Anziehungskräfte angenommen werden müsse, um das gesammte chemische Verhalten befriedigend zu erklären. Das Benzol ist jedenfalls von dem Hexamethylen mit ringförmiger Kohlenstoffkette durch Wasserstoffentziehung abzuleiten. Aber die von Wasserstoff befreiten Valenzen des Kohlenstoffs sind in dem Benzol nicht nach Art der Fettkörper gesättigt, weder durch gewöhnliche einfache, noch durch sogenannte doppelte oder Aethylenbindungen. In Bezug auf ihre Festigkeit steht die Benzolbindung in der Mitte zwischen jenen beiden Bindungsarten.

In gleichem Sinne lassen sich nun auch die physikalischen Eigenschaften des Benzols deuten. Nach dem Lichtbrechungsvermögen und nach der Dichte erscheint dasselbe als eine ungesättigte Verbindung, nach der Verbrennungswärme dagegen als eine gesättigte. Das gesammte physikalische Verhalten stellt also das Benzol gleichfalls in die Mitte zwischen die beiden Klassen der Fettkörper. Baeyer bemerkt mit Recht, dass die physikalische Forschung auf ihrem heutigen Standpunkte noch nicht mit gleicher Sicherheit wie die chemische über Constitutionsfragen urtheilen könne. Wenn aber nachgewiesen werden kann, dass die Schlüsse aus chemischen und physikalischen Beobachtungen übereinstimmen, so ist dies gewiss eine werthvolle Bürgschaft für die Zuverlässigkeit des Resultates, zumal in einer so schwierigen Frage, wie sie die Constitution des Benzols zu bieten scheint. Aus diesem Grunde erlaube ich mir, die Aufmerksamkeit noch einmal auf die physikalischen Eigenschaften des Benzols zu lenken.

Nach den Untersuchungen Brühl's²⁾ ist es bekannt, dass die Molecularrefraction gesättigter und ungesättigter Verbindungen der Fettreihe um einen constanten Betrag für jede Aethylenbindung verschieden ist, und dass das Benzol sich an die ungesättigten Verbindungen regelmässig anschliesst. Brühl folgert daraus, dass die Constitution des Benzols durch die Kekulé'sche Formel mit drei Aethylenbindungen ausgedrückt werden müsse. Die Annahme von

1) Vergl. das Referat in diesem Heft der Berichte.

2) Vergl. diese Berichte XX, 2288 ff.

neun einfachen Bindungen gewöhnlicher Art erscheint jedenfalls mit dem Lichtbrechungsvermögen des Benzols nicht verträglich.

Was ferner die Dichte betrifft, so konnte ich vor Kurzem zeigen¹⁾, dass bei der Aufnahme von H_2 in das Benzol oder seine Derivate das Molecularvolum stets um ebensoviel zunimmt, wie bei der Aufnahme von H_2 in eine Verbindung der Aethylenreihe, vorausgesetzt, dass die ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome erhalten bleibt. Beim Uebergang zu den Grenzverbindungen, wenn der Ring sich öffnet, beobachtet man eine bedeutend grössere Volumzunahme. Diese Thatsachen scheinen gleichfalls am besten verträglich mit der Kekulé'schen Benzolformel.

Im Gegensatze hierzu steht aber das Benzol nach seiner Verbrennungswärme den gesättigten Verbindungen viel näher als den ungesättigten. J. Thomsen²⁾ wollte sogar darnach eine Constitutionsformel mit neun einfachen Bindungen allein gelten lassen. Aus diesem scheinbaren Widerspruch hat sich eine heftige Polemik entwickelt, in deren Verlauf die schwachen Punkte von Thomsen's theoretischen Betrachtungen in greller Beleuchtung gezeigt worden sind³⁾. Gleichzeitig ergaben andere Untersuchungen, dass die Beobachtungsmethode Thomsen's in gewissen Fällen nicht einwurfsfrei erscheint⁴⁾. Hierdurch war die Gefahr nahe gerückt, dass das Kind mit dem Bade ausgeschüttet werde, dass werthvolle Resultate, die Thomsen begründet und die durch jene Angriffe nicht erschüttert werden, zum Schaden der Wissenschaft in Vergessenheit gerathen oder unbeachtet bleiben könnten. Zu diesen Resultaten rechne ich den Satz, dass zwischen den Verbrennungswärmen der gesättigten und der ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe regelmässige Unterschiede bestehen, und dass das Benzol mit seiner Verbrennungswärme sich an die Seite der gesättigten Verbindungen stellt. Um jeden Zweifel zu beseitigen, halte ich es für zweckmässig, diesen Satz noch einmal unmittelbar, ohne jede hypothetische Voraussetzung, aus zuverlässigen Beobachtungsdaten abzuleiten. Dies gelingt mit derselben Sicherheit mindestens wie für die beiden oben erwähnten Sätze über das Lichtbrechungsvermögen und das Molecularvolum.

Die Betrachtung beschränke ich im Wesentlichen auf die Kohlenwasserstoffe, weil bei diesen die einfachsten Verhältnisse zu erwarten sind. Man kann nicht mehr annehmen, wie es Thomsen versuchte, dass die Verbrennungswärme organischer Verbindungen

¹⁾ Diese Berichte XX, 766.

²⁾ Therm. Unters. IV, 273.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 35, 181.

⁴⁾ Stohmann, Journ. für prakt. Chem. 33, 242; 35, 136 und diese Berichte XX, 2063.

allein von der Bindungsart der Atome abhängen, nachdem sich immer überzeugender herausgestellt hat, wie grossen Einfluss diejenigen Molecularbestandtheile auf einander ausüben können, die nicht direct mit einander verbunden sind, und wie sehr dieser Einfluss mit der relativen Lage jener Bestandtheile wechselt. Es ist eine interessante Aufgabe für sich, denselben Einfluss auch in den Verbrennungswärmen nachzuweisen¹⁾. Zunächst handelt es sich jedoch allein um die Bindungsart des Kohlenstoffs, und daher ist es zweckmässig, andere Einflüsse möglichst auszuschliessen; dies scheint am besten zu geschehen, indem man sich auf Verbindungen beschränkt, die neben Kohlenstoff und Wasserstoff keine negativen Bestandtheile enthalten. Bei structurisomeren Kohlenwasserstoffen mit gleicher Bindungsart sind in der That bisher keine Unterschiede der Verbrennungswärme nachgewiesen worden.

Die Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe aus der Fettreihe, die für den gegenwärtigen Zweck in Betracht kommen, können ohne Bedenken den Angaben von J. Thomsen²⁾ entnommen werden. Denn die meisten dieser Kohlenwasserstoffe sind gasförmig, und die übrigen konnten durch einen Luftstrom ohne künstliche Erwärmung verflüchtigt und im Gaszustand verbrannt werden. Sie können daher nicht von der Fehlerquelle betroffen sein, welche nach Stohmann³⁾ die Messungen Thomsen's bei schwerer flüchtigen Verbindungen gestört hat. Ueberdies verlaufen die Differenzen, auf welche es im Folgenden ankommt, mit befriedigender Regelmässigkeit. Die abweichenden Angaben von Berthelot⁴⁾ dürfen daher bei Seite gelassen werden.

Ohne Hypothesen kann der Wärmewerth der Bindung zweier Kohlenstoffatome für sich allein nicht bestimmt werden. Man muss sich begnügen, die Unterschiede in der Verbrennungswärme zu vergleichen, welche durch eine und dieselbe Aenderung in der Zusammensetzung (durch den Austritt von Wasserstoff) bedingt werden, je nachdem die dabei freiwerdenden Valenzen des Kohlenstoffs sich in der einen oder andern Weise unter einander sättigen.

Wenn zwei einfach verbundene Kohlenstoffatome Wasserstoff abgeben und eine sogenannte doppelte Bindung eingehen, so ver-

¹⁾ Auf ein bemerkenswerthes Beispiel sei hingewiesen. Die Verbrennungswärmen der Fumar- und Maleinsäure, deren Isomerie doch wahrscheinlich allein auf verschiedene Lagerung der Atome im Raume zurückzuführen ist, differiren nach Louguinine um 13.5 Cal., d. i. mehr als 4 pCt. Vergl. diese Berichte XXI, Ref. 389.

²⁾ Therm. Unters. IV, 221.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 35, 136.

⁴⁾ Diese Berichte XIV, 1554.

mindert sich die Verbrennungswärme der betreffenden Verbindung im Gaszustand bei 18° nach Thomsen¹⁾ um 37.3 Cal. im Mittel. Speciell bei den Kohlenwasserstoffen ergeben sich folgende Differenzen:

Tabelle I.

		Verbrennungswärme	Differenz
Aethan . .	C_2H_6	370.4 Cal.	
Aethylen .	C_2H_4	333.4 »	37.0 Cal.
Propan . .	C_3H_8	529.2 »	
Propylen .	C_3H_6	492.7 »	36.5 »
Butan . .	C_4H_{10}	687.2 »	
Butylen . .	C_4H_8	650.6 »	36.6 »
Pentan . .	C_5H_{12}	847.1 »	
Amylen . .	C_5H_{10}	807.6 »	39.5 »
Hexan . .	C_6H_{14}	999.2 »	
Diallyl . .	O_6H_{10}	932.8 »	2×33.2 »

Die Differenzen dieser Tabelle stimmen, wie man sieht, untereinander und mit dem von Thomsen angenommenen Mittelwerthe leidlich überein. Sie betragen für einen Mindergehalt von H_2 zwischen 33.2 und 39.5 Cal. oder im Mittel 36.0 Cal. Die grösste Abweichung von dem Mittel [bei Hexan-Diallyl²⁾] erhebt sich auf 0.6 pCt. der Verbrennungswärme, d. i. nicht mehr als möglicherweise die Beobachtungsfehler ausmachen können. Vermuthlich sind auch die Differenzen selbst nicht völlig constant, wie alle ähnlichen Differenzen physikalischer Eigenschaften. Aber man ist sicher berechtigt festzuhalten, dass die Verbrennungswärme um annähernd 36 Cal. sich vermindert, wenn ein Grenzkohlenwasserstoff H_2 verliert und eine einfache Bindung des Kohlenstoffs in eine doppelte verwandelt wird.

Die Umwandlung einer doppelten in eine dreifache Bindung kann in gleicher Weise verfolgt werden an einigen Kohlenwasserstoffen der Aethylen- und Acetylenreihe:

¹⁾ Therm. Unters. IV, 254.

²⁾ Die Verbrennungswärme des Hexans ist wahrscheinlich etwas zu klein angenommen. Vergl. weiter unten.

Tabelle II.

		Verbrennungswärme	Differenz
Aethylen .	C_2H_4	333.4 Cal.	
Acetylen .	C_2H_2	310.1 »	23.3 Cal.
Propylen .	C_3H_6	492.7 »	
Allylen . .	C_3H_4	467.6 »	25.1 »
Diallyl . .	C_6H_{10}	932.8 »	
Dipropargyl	C_6H_6	882.9 »	2×25.0 »

Die Differenzen stimmen auch hier gut mit einander überein. Wenn einem Kohlenwasserstoff der Aethylenreihe H_2 entzogen und die doppelte Kohlenstoffbindung in eine dreifache verwandelt wird, so vermindert sich die Verbrennungswärme um 23.3—25.1 Cal. oder im Mittel um 24.5 Cal. Bemerkenswerth ist dabei, dass das Dipropargyl, das Isomere des Benzols, sich seiner Constitution entsprechend an die beiden andern Acetylenkohlenwasserstoffe regelmässig anschliesst. Ich hebe besonders hervor, dass die Verbrennungswärme des Dipropargyls von Thomsen gleichfalls ohne künstliche Erwärmung bestimmt worden ist¹⁾. Diallyl wurde dagegen schwach erwärmt (auf 21°). Berthelot fand für beide Verbindungen stark abweichende Werthe, welche jedoch dieselbe Differenz geben wie Thomsen's Zahlen.

Was nun endlich die entsprechende Differenz für die Vereinigung zweier vorher nicht verbundener Kohlenstoffatome durch eine einfache Bindung betrifft, so kann diese durch Vergleichung der Verbrennungswärmen homologer Kohlenwasserstoffe ermittelt werden. Wenn man sich nämlich aus einem Molekül Methan und einem Molekül irgend einer andern Kohlenstoffverbindung je ein H entfernt und die freigewordenen Kohlenstoffvalenzen mit einander einfach verbunden denkt, so gelangt man zu der nächst höheren homologen Verbindung. Man erhält demgemäss die gesuchte Wärmedifferenz, indem man von der Summe der Verbrennungswärmen des Methan und der betreffenden andern Verbindung die Verbrennungswärme des nächst höheren Homologen abzieht. Es beträgt z. B. die Verbrennungswärme des Propans 529.2 Cal., des Methans 211.9 Cal., die Summe beider also 741.1 Cal. Die Verbrennungswärme des Butans ferner ist 687.2 Cal. Der Austritt von H_2 und die Vereinigung von C_3H_7 mit CH_3 bewirkt demnach eine Verminderung um $741.1 - 687.2 = 53.9$ Cal. Es ist er-

¹⁾ Therm. Unters. IV, 76.

sichtlich, dass man zu demselben Resultat gelangt, wenn man zuerst die Verbrennungswärmen der beiden Homologen von einander abzieht ($687.2 - 529.2 = 158.0$) und die erhaltene Differenz weiter von der Verbrennungswärme des Methans ($211.9 - 158.0 = 53.9$). Diese Bemerkung macht es leicht, einen zuverlässigen Mittelwerth zu erhalten. Denn die Verbrennungswärmen homologer Verbindungen sind sehr häufig schon verglichen worden, und ältere wie neuere Untersuchungen haben übereinstimmend ergeben, dass die Differenzen aufeinanderfolgender Glieder in jeder Reihe annähernd constant und auch in verschiedenen Reihen nicht weit von einander verschieden sind, selbst wenn in der einen Reihe feste, in der andern flüssige oder gasförmige Verbindungen verglichen werden¹⁾. Thomsen, dessen Angaben sich auf den Gaszustand beziehen, nimmt als allgemeines Mittel 157.9 Cal. an²⁾, und mit dieser Zahl stimmen auch die Differenzen bei den Kohlenwasserstoffen, die hier zunächst in Betracht kommen, befriedigend überein:

Tabelle III.

		Ver- brennungs- wärme	Differenz
Methan	CH ₄	211.9 Cal.	
Aethan	C ₂ H ₆	370.4 »	158.5 Cal.
Propan	C ₃ H ₈	529.2 »	158.8 »
Butan (Trimethylmethan)	C ₄ H ₁₀	687.2 »	158.0 »
Pentan (Tetramethylmethan)	C ₅ H ₁₂	847.1 »	159.9 »
Hexan (Diisopropyl)	C ₆ H ₁₄	999.2 »	152.1 »
Aethylen	C ₂ H ₄	333.4 Cal.	
Propylen	C ₃ H ₆	492.7 »	159.3 Cal.
Isobutylen	C ₄ H ₈	650.6 »	157.9 »
Isoamylen	C ₅ H ₁₀	807.6 »	157.0 »
Acetylen	C ₂ H ₂	310.1 Cal.	
Allylen	C ₃ H ₄	467.6 »	157.5 Cal.

Die grösste Abweichung unter den Differenzen dieser Tabelle (bei Pentan-Hexan), die etwa 0.6 pCt. von der Verbrennungswärme des Hexans beträgt, liegt sicher noch in den Grenzen der Beobachtungs-

¹⁾ Vergl. z. B. diese Berichte XIX, Ref. 591, 594, 643; XX, Ref. 40.

²⁾ Therm. Unters. IV, 246.

fehler. Denn die Einzelwerthe, aus welchen die letztere abgeleitet ist, schwanken zwischen 994.6 und 1006.0 Cal.¹⁾ Würde man die letztere Zahl in die obige Tabelle einsetzen, so wäre die betreffende Differenz gleich 158.9 und jede Unregelmässigkeit verschwunden²⁾.

Die Differenz der Verbrennungswärmen homologer Kohlenwasserstoffe darf also annähernd constant und rund gleich 158 Cal. gesetzt werden. Daraus ergibt sich nach dem oben Gesagten weiter, dass die Verbrennungswärme durchschnittlich um $211.9 - 158 = 53.9$ oder rund 54 Cal. vermindert wird, wenn zwei Kohlenstoffatome, die vorher nicht verbunden waren, unter Austritt von H_2 durch eine einfache Bindung vereinigt werden.

Stellt man nun die Resultate zusammen, so beträgt die Verminderung der Verbrennungswärme durch den Austritt von H_2 :

1. wenn zwei Kohlenstoffatome durch eine einfache Bindung vereinigt werden = 54.0 Cal.
2. wenn eine einfache in eine doppelte Bindung umgewandelt wird = 36.0 »
3. wenn eine doppelte in eine dreifache Bindung übergeht = 24.5 »

Dem gleichen Unterschied in der Zusammensetzung (um H_2) entsprechen also in den drei Fällen sehr verschiedene Differenzen der Verbrennungswärmen, d. h. die ungleiche Bindungsart des Kohlenstoffs bewirkt sehr ungleich grosse Energieverluste. Die Verschiedenheit ist weit grösser, als dass sie durch Beobachtungsfehler irgend welcher Art erklärt werden könnte, zumal sie an Mittelwerthen beobachtet wird, die aus homologen Reihen abgeleitet sind. Die Tabelle III zeigt, dass die Wärmedifferenzen bei den gesättigten und den ungesättigten Kohlenwasserstoffen annähernd gleich gross sind, und die allgemeine Erfahrung verbürgt, dass dies kein Zufall ist, und dass die Gleichheit auch noch bei höheren Gliedern der Reihen bestehen wird, wo directe Beobachtungen nicht vorliegen. Dadurch wird bestätigt, dass auch die Unterschiede zwischen entsprechenden Gliedern der drei Reihen, von welchen hier die Rede ist, annähernd constant sein müssen, und die Schlüsse, welche aus einem verhältnissmässig kleinen Beobachtungsmaterial gezogen sind, gewinnen an Sicherheit.

Die angeführten Zahlen gelten zunächst nur für Kohlenwasserstoffe; wahrscheinlich bestehen aber in anderen Klassen von Verbindungen

¹⁾ Th. U. IV, 58.

²⁾ Die Regelmässigkeit zeigt sich, trotzdem primäre, secundäre und tertiäre Kohlenwasserstoffe ohne Unterschied verglichen sind. Bei den Alkoholen macht sich der Einfluss der Structur deutlich geltend, vermuthlich wegen der stark negativen Natur des vorhandenen Sauerstoffs. Vergl. Thomsen, Th. U. IV, 400.

dungen Differenzen in gleichem Sinne, wenn auch vielleicht von etwas verschiedenem numerischen Betrage. Thomsen hat für seine Berechnung noch andere Daten benützt. Nach seinen Annahmen wäre der Abstand zwischen der einfachen und der doppelten Bindung ungefähr ebenso gross, als zwischen der doppelten und dreifachen, während nach der obigen Zusammenstellung diese Abstände bei den Kohlenwasserstoffen 18.0 und 11.5 Cal. betragen. Auf genaue numerische Werthe kommt es indessen zunächst weniger an, als vielmehr auf die feste Begründung der Thatsache, dass wirklich bedeutende Unterschiede in einem bestimmten Sinne bestehen. Darüber scheint mir aber nach den angeführten Beobachtungen kein Zweifel möglich. Bei der einfachen Bindung zweier zuvor nicht verbundener Kohlenstoffatome wird beträchtlich mehr Energie verloren, als — nach der üblichen Ausdrucksweise — bei der Herstellung einer zweiten oder gar einer dritten Bindung zwischen denselben beiden Atomen. Die Bedeutung dieser Thatsache für unsere Ansichten über das Wesen der mehrfachen Bindung braucht hier nicht mehr näher erörtert zu werden.

Das Benzol kann nun wie andere ungesättigte Verbindungen mit gesättigteren verglichen werden, um auf diese Weise über die Bindungsart seiner Atome Aufschluss zu gewinnen. Ueber die Verbrennungswärme des Benzols herrscht aber bekanntlich noch Streit. Thomsen hat dieselbe für den Gaszustand zu 799.3 Cal. angenommen¹⁾ und scheint dabei zu beharren, trotzdem Stohmann²⁾ gewichtige Bedenken gegen die Richtigkeit der Zahl geltend gemacht hat. Nach Stohmann wäre der richtigere Werth, in Uebereinstimmung mit Berthelot, 787.5 Cal. Der Unterschied von 11.8 Cal. ist an sich beträchtlich, aber dennoch führen beide Werthe zu demselben Resultat. Vergleicht man dieselben mit der Verbrennungswärme des Hexans, so ergibt sich für den Austritt von 4H_2 eine Verminderung um $999.2 - 799.3 = 199.9$ oder 4×50.0 Cal. nach Thomsen, oder um $999.2 - 787.5 = 211.7$ oder 4×52.9 Cal. nach Stohmann. — Wie oben bemerkt wurde, scheint die Verbrennungswärme des Hexans gegenüber den niedrigeren Homologen etwas zu klein angesetzt; die Differenz gegen das Benzol ist darum in Wahrheit vermuthlich noch um einige Cal. grösser.

Nun ist aber schon die kleinste dieser Differenzen, diejenige nämlich, welche sich aus Thomsen's Angaben ableitet, viel grösser, als sie nach der Kekulé'schen Formel und nach den Erfahrungen in der Fettreihe sein dürfte. Denn nach jener Formel würden beim Uebergang vom Hexan zum Benzol eine einfache und drei doppelte Bindungen geschlossen, während 4H_2 austreten; die Verbrennungswärme müsste sich demgemäss nach den oben berechneten Constanten

¹⁾ Th. U. IV, 61.

²⁾ Journ. f. pract. Chem. 35, 136.

um $54 + 3 \times 36 = 162$ Cal. oder durchschnittlich um 40.5 Cal. vermindern, wogegen die Verminderung thatsächlich im Ganzen mindestens 199.9 oder wahrscheinlicher 211.7 Cal., und im Durchschnitt für H_2 50—54 Cal. beträgt. Auch dieser Unterschied (von 40—50 Cal. im Ganzen) ist viel zu gross, als dass er durch irgend welche Fehler der Beobachtungen erklärt werden könnte. Es können also nach der Verbrennungswärme in dem Benzol nicht drei Doppelbindungen neben drei einfachen Bindungen gewöhnlicher Art angenommen werden, oder wenigstens bewirkt dieselbe Art der Atombindung in dem Benzol nicht denselben Energieverlust, wie in den Verbindungen der Fettreihe.

Thomsen vertritt die Ansicht, dass die Kohlenstoffatome des Benzols ausschliesslich durch einfache Bindungen zusammengehalten seien, und man kann nicht leugnen, dass diese Annahme durch die calorimetrischen Beobachtungen in bemerkenswerther Weise unterstützt wird. Es sollte darnach die Verbrennungswärme des Benzols um $4 \times 54 = 216$ Cal. kleiner sein als diejenige des Hexans, während thatsächlich $211.7 = 4 \times 52.9$ Cal. gefunden wurde. Die Verminderung beträgt also in der That sehr nahe so viel, als bei der Vereinigung von acht Kohlenstoffatomen durch vier einfache Bindungen. Es soll auch hervorgehoben werden, dass diese Uebereinstimmung weniger gut besteht, wenn man die von Thomsen adoptirten Zahlen zu Grunde legt, besser dagegen mit der Stohmann'schen Zahl oder mit demjenigen Werth, den Thomsen 1882 ohne künstliche Erwärmung bestimmt, später aber verworfen hat.

Wenn trotzdem aus anderen Gründen neun einfache Bindungen in dem Benzolmolekül nicht angenommen werden können, so steht doch zweifellos fest, dass der thatsächliche Energieverlust bei dem Uebergang von dem Hexan zum Benzol weit eher mit einfachen als mit doppelten Bindungen gewöhnlicher Art verträglich erscheint.

Nun wäre es möglich, dass die ringförmige Bindung einen viel grösseren Energieverlust bedingte als die einfache Bindung zweier Kohlenstoffatome, die zuvor gar nicht demselben Molekül angehörten. Alsdann könnten dennoch drei Doppelbindungen gewöhnlicher Art in dem Benzol enthalten sein. Diese Vermuthung wird durch die Erfahrungen an dem Molecularvolum, die ich vor Kurzem besprochen habe¹⁾, nahe gelegt; aber die vorliegenden Beobachtungen²⁾ bestätigen dieselbe nicht. Louguinine³⁾ hat die Verbrennungswärme des Heptans und des Hexahydrotoluols im flüssigen Zustande gemessen. Stellt man

¹⁾ Diese Berichte XX, 766.

²⁾ Die einschlagenden Beobachtungen sind allerdings nicht zahlreich. Neue Messungen über die Verbrennungswärme der Hydrüre der Benzolkohlenstoffe und der Terpene wären sehr erwünscht, um die behandelte Frage zu fördern.

³⁾ Diese Berichte XIV, 2224.

seine Zahlen mit dem von Stohmann¹⁾ für Toluol gefundenen Werthe zusammen, so ergibt sich Folgendes:

	Verbrennungswärme	Diff.	Molecularvolum bei 0°	Diff.
Heptan, C ₇ H ₁₆ . .	1137.5 Cal.	42.5 Cal.	142.7	16.1
Hexahydrotoluol, C ₇ H ₁₄	1095.0 »	159.4 »	126.6	22.2
Toluol, C ₇ H ₈ . .	935.6 »	= 3 × 53.1 »	104.4	= 3 × 7.4

Es vermindert sich also die Verbrennungswärme vom Heptan zum Toluol im flüssigen Zustande um 201.9 Cal. oder durchschnittlich um 50.5 Cal., d. i. ungefähr ebensoviel als vom Hexan zum Benzol im Gaszustand. Vom Heptan zum Hexahydrotoluol beträgt die Verminderung 42.5 Cal., und von dem Hydrür zum Toluol 3×53.1 Cal., im letzteren Falle also nicht weniger, sondern mehr, sofern die Beobachtungen genau sind. Somit sind auch diejenigen Bindungen des Benzols, welche bei geschlossenem Ringe entstehen, nicht mit gewöhnlichen Aethylenbindungen vergleichbar; sie bedingen mindestens ebensogrossen Energieverlust, als die ringschliessende einfache Bindung.

In den beiden letzten Spalten der obigen Zusammenstellung sind die Molecularvolumen bei 0° und deren Differenzen beigefügt, um den Gegensatz zur Verbrennungswärme deutlich hervortreten zu lassen. Die Molecularvolumen vermindern sich durch den Austritt von H₂ bei dem Uebergang von dem Heptan zu dem Hydrür mehr als doppelt so viel wie bei dem Uebergang von dem Hydrür zu dem Toluol. Die Ringbindung unterscheidet sich hinsichtlich der Volumänderung sehr deutlich von den Bindungen in dem Ringe, hinsichtlich der Verbrennungswärme aber nicht²⁾.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 35, 40.

²⁾ Es mag hinzugefügt werden, dass derselbe Gegensatz auch in der Pyridinreihe constatirt werden kann, an den von Thomsen bestimmten Verbrennungswärmen im Gaszustand:

	Verbrennungswärme	Diff.	Molecularvolum	Diff.
Amylamin, C ₅ H ₁₃ N	890.6 Cal.	56.8 Cal.	113.3	16.9
Piperidin, C ₅ H ₁₁ N	833.8 »	158.7 »	96.4	14.5
Pyridin, C ₅ H ₅ N .	675.1 »	= 3 × 52.9 »	81.9	= 3 × 4.8

Dies sind die Thatsachen, aus welchen ich schliesse, dass das Benzol nach seinen physikalischen Eigenschaften in der Mitte stehe zwischen den gesättigten und den ungesättigten Verbindungen der Fettreihe. Lichtbrechungsvermögen und Dichte verhalten sich wie bei den ungesättigten, die Verbrennungswärme dagegen wie bei den gesättigten Verbindungen. Dieser Gegensatz darf aber nicht als Widerspruch aufgefasst werden. Zwischen wohlbegündeten Thatsachen giebt es keinen Widerspruch. Unsere Auffassung ist so zu modificiren, dass sie den Gegensatz begreift, und dies geschieht durch die Annahme, dass gewisse Bindungen der Kohlenstoffatome in dem Benzol von besonderer Art sind, weder der einfachen, noch der doppelten Bindung der Fettreihe in jeder Hinsicht gleich. Das ist aber derselbe Schluss, den Baeyer aus seinen chemischen Untersuchungen gezogen hat.

Das Benzol verhält sich thatsächlich wie eine ungesättigte Verbindung, insofern es durch Addition in gesättigteren Zustand übergehen kann, wenn auch bedeutend schwieriger als die Verbindungen der Aethylenreihe. Die Kohlenstoffvalenzen sind nicht in der Weise befriedigt, wie in den Grenzverbindungen, sei es durch andere Bestandtheile, sei es durch Bindungen der Kohlenstoffatome unter einander. Dieser Umstand scheint wesentlich entscheidend für das Lichtbrechungsvermögen und die Dichte zu sein. Es stimmt damit überein, dass nach den Untersuchungen von Brühl¹⁾ die Terpene in Bezug auf beide Eigenschaften umso mehr sich von dem Benzol entfernen und den gesättigten Verbindungen nähern, je mehr sogenannte Parabindungen zwischen den Kohlenstoffatomen auftreten, die durch Addition nicht gelöst werden.

Die Stabilität des Benzols ist aber andererseits grösser, als bei ungesättigten Verbindungen der Fettreihe, und das entspricht dem grösseren Energieverlust bei der Bildung, welcher sich an der Verbrennungswärme erkennen lässt. Beides hängt wahrscheinlich zusammen mit der dichten Gruppierung der Atome, welche durch die ringförmige Bindung begünstigt ist. Nach neueren Ansichten²⁾ erklärt sich die grosse Beständigkeit des Benzols dadurch, dass die Richtung der Affinitätskräfte oder die Gestalt der Atome gerade bei 5 oder 6 Atomen eine besonders stabile Gleichgewichtslage in einem Ringe möglich macht, während bei geringerer Atomzahl, z. B. bei 3 Atomen, Spannungen auftreten müssen, welche die Stabilität beeinträchtigen. Diese Ansicht wird durch die Verbrennungswärme des Trimethylens

¹⁾ Diese Berichte XXI, 145, 457.

²⁾ Vergl. Baeyer, diese Berichte, XVIII, 2277; Wunderlich, diese Berichte XIX, 262 Ref.; V. Meyer und Riecke, diese Berichte XXI, 946.

bestätigt. Dieselbe beträgt nach Thomsen¹⁾ für den Gaszustand 499.4 Cal., nahe übereinstimmend mit einer Angabe von Berthelot. Diese Zahl ist aber grösser als die Verbrennungswärme des Propylens (492.7 Cal.), und um $529.2 - 499.4 = 29.8$ Cal. kleiner als diejenige des Propans. Die Verminderung durch den Austritt von H₂ ist also noch kleiner als bei dem Uebergang von dem Propan zu dem Propylen; sie nähert sich mehr dem Unterschied zwischen Propylen und Allylen, und ist demnach weit verschieden von demjenigen Werthe, den man bei gewöhnlicher einfacher Bindung erwarten müsste. Bei der Schliessung eines Ringes aus drei Kohlenstoffatomen, wie er in dem Trimethylen angenommen wird, geht also wirklich bedeutend mehr Energie verloren, d. h. es bleibt eine grössere Spannung zurück, als bei der Schliessung des Benzolringes aus sechs Atomen.

Heidelberg, im Juni 1888.

416. W. Müller - Erzbach: Dissociation einiger Alaune und des essigsauren Natrons.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Wenn man die Diffusionsconstante nach Maxwell dem Quadrate der absoluten Temperatur (T) proportional annimmt, so findet man²⁾ den durch die Formel $\frac{SP_1T^2}{PT_1^2}$ bestimmten Dampfdruck (S₁) des Wassers verschiedener Temperatur aus den Verdunstungsmengen (P und P₁) ebenso wie nach der statischen Methode und kann auf diese Art nach dem Wasserverlust die mittlere Temperatur mit voller Genauigkeit bestimmen. Für den Dampfdruck gesättigter Salzlösungen ergaben beide Methoden nach den von verschiedenen Seiten ausgeführten Versuchen die gleiche Uebereinstimmung³⁾, eine ähnliche ergab sich für wässrige Salzlösungen und feste Salze von starker Dissociationsspannung (phosphorsaures und kohlensaures Natron), während für feste wasserhaltige Verbindungen von geringerer Spannung durch die barometrischen

¹⁾ Th. U. IV, 66.

²⁾ Verh. phys. Gesellsch. Berlin VII, 5, 36.

³⁾ Für die gesättigte Kochsalzlösung z. B. hatte ich bei 13.9° aus der Verdunstung constant die relative Spannung 0.74 erhalten, Harburg und Ihmori fanden später durch barometrische Messung 0.73 bei 13.7°, 0.74 bei 15.7° und 0.73 bei 17.7°, R. v. Helmholtz 0.75 für 18.7°, Tammann 0.75 für 49.2°, 0.755 für 61.7 und 0.765 für 96.5°.