

166. A. v. Weinberg: Zum Benzol-Problem (II).

(Eingegangen am 23. Mai 1919.)

Auf Grund der Bestimmung der Verbrennungswärmen des Benzols und seiner Hydroderivate hat Stohmann den Satz aufgestellt: »Im Benzolkern können nicht drei gleichwertige Doppelbindungen vorhanden sein.«¹⁾

Seitdem sind zwar die calorimetrischen Resultate verbessert und Erklärungen derselben versucht worden, ohne daß man jedoch zu einer befriedigenden Lösung gekommen wäre²⁾. Bei Erörterung der kinetischen Benzolformel ist es selbstverständlich von besonderer Bedeutung, zu untersuchen, ob sie mit den Energieverhältnissen, die bei der Verbrennung zur Erscheinung kommen, in Einklang steht.

Es empfiehlt sich, bei dieser Untersuchung wiederum von einfachen Kohlenwasserstoffen zu solchen mit einer Doppelbindung, mit zwei konjugierten Doppelbindungen bis zum Benzolring fortzuschreiten.

Die Verbrennungswärmen werden meist in großen Calorien für konstanten Druck, berechnet auf flüssiges Wasser, angegeben. Da die durch die Volumänderung geleistete Arbeit nicht durch den chemischen Prozeß gewonnen wird, muß bei Vergleichsrechnungen Reduktion auf konstantes Volumen erfolgen. Die durch Kondensation des gebildeten H₂O frei werdende Wärme rührt ebenfalls nicht vom chemischen Vorgang her. Alle Angaben über Verbrennungswärmen H-haltiger Körper enthalten einen konventionellen Fehler von + 9.65 Cal. für 2 H. Dieser kommt in Betracht beim Vergleich mit nicht H-haltigen Körpern (z. B. von CH₄ mit C oder CCl₄), hebt sich aber bei den nachfolgenden Vergleichsrechnungen auf, so daß die Zahlen der Literatur verwendet werden können³⁾.

Um eine sichere Unterlage zu gewinnen, ist es erforderlich, einige grundsätzliche Bemerkungen voranzuschicken, da über die Interpretation der Verbrennungswärmen infolge der irrigen Ansichten Thomsens⁴⁾ in der chemischen Literatur Unklarheit herrscht. Die Ausführungen bedeuten eine systematische Erweiterung und in ein-

¹⁾ J. pr. [2] 48, 453 [1893].

²⁾ Roth und v. Auwers, A. 407, 145 [1915]; Nernst, Theoret. Chem. S. 350 [1913].

³⁾ In der Regel werden die gefundenen Kilojoule mit dem Wärmeäquivalent 4.189 dividiert, während der wahrscheinlichste Wert 4.184 ist. (Verh. d. D. Phys. Ges. 1919, I). Daß die Zahlen um 1‰ zu niedrig sind, spielt jedoch bei den nachfolgenden Betrachtungen keine Rolle.

⁴⁾ Thermochem. Untersuchungen, S. 299 ff. [1906].

zelen Punkten Richtigstellung der von mir früher¹⁾ veröffentlichten Darlegungen.

Stellt man die Frage, ob bei Verbrennung einfacher Kohlenwasserstoffe jedes C- und H-Atom additiv einen bestimmten Beitrag x bzw. y liefern, so bieten sich zwei Wege zur Beantwortung:

Der erste Weg besteht darin, daß man für zwei Kohlenwasserstoffe, z. B. für Äthan und Propan, die Gleichungen aufstellt:

$$\begin{aligned} \text{für } C_2H_6 \quad 2x + 6y &= 370.9 \text{ Cal.} \\ \text{» } C_3H_8 \quad 3x + 8y &= 526.7 \quad \text{»} \end{aligned}$$

Die beiden Verbrennungswärmen sind von Berthelot und Matignon²⁾ nebeneinander bestimmt und daher vergleichbar. Es ergibt sich dann $x = 96.5$; $y = 29.65$.

Der zweite Weg umfaßt ein großes Versuchsmaterial. Für den Unterschied CH_2 von Homologen ist bei einfachen Kohlenwasserstoffen der Wert 156 Cal. sowohl von Stohmann³⁾ wie von Roth⁴⁾ ermittelt worden. Nun kennen wir durch die Untersuchungen von Richard und Jesse⁵⁾ zuverlässige Werte für die Octane.

<i>n</i> -Octan	1300.5 Cal.
2.5-Dimethyl-hexan	1299.2 »
2-Methyl-heptan	1301.9 »
3.4-Dimethyl-hexan	1299.7 »
3-Äthyl-hexan	1298.3 »

Die in Anbetracht der Fehlergrenze vollkommene Übereinstimmung erhöht die Sicherheit der Resultate. Zu dem Werte 1300.5 für *n*-Octan ist seine Verdampfungswärme zu addieren, die nach Luginin 8.09 Cal. beträgt. Für CH_2 und C_8H_{18} ergeben sich die Gleichungen:

$$\begin{aligned} x + 2y &= 156, \\ 8 \cdot 156 + 2y &= 1308.6. \end{aligned}$$

Hieraus folgt:

$$x = 95.4; y = 30.2.$$

Nimmt man den Durchschnitt der Octan-Werte 1299.9 Cal., so ergibt sich $x = 96$ und $y = 30$.

Die Antwort auf die gestellte Frage lautet mithin: Die Verbrennungswärme eines einfachen Kohlenwasserstoffs C_nH_m setzt sich sehr annähernd additiv zusammen aus $n \cdot 96 + m \cdot 30$ Cal.⁶⁾.

¹⁾ Kinetische Stereochemie [1914].

²⁾ A. ch. [6] 30, 547 [1893]. ³⁾ J. pr. [2] 43, 18 [1891].

⁴⁾ Z. El. Ch. 16, 655.

⁵⁾ Am. Soc. 1910, 292; Tabellen Landolt-Börnstein, S. 909 [1912].

⁶⁾ In der Zahl 30 ist der erwähnte Fehler der Kondensationswärme des Wassers enthalten, der richtige Wert wäre 25.2 Cal.

Aus der Tatsache der Additivität an sich folgt ohne weiteres, daß die Dissoziationsenergien der einfachen C-H- und C-C-Bindungen nahezu die gleichen sein müssen oder genauer, daß der Unterschied unterhalb der hier in Betracht kommenden Fehlergrößen steht. Wäre nämlich ein merklicher Unterschied zwischen der Dissoziationswärme von C-H und C-C vorhanden, so müßten sich z. B. für C_2H_6 mit sechs C-H- und einer C-C-Bindung ganz andere Faktoren für C und H ergeben, als bei C_8H_{18} mit achtzehn C-H- und und sieben C-C-Bindungen.

Diese Folgerung führt zu dem weiteren Schluß, daß der Verbrennungswert eines C-Atoms in gasförmigem Kohlenstoff und einfachen Kohlenwasserstoffen im Gaszustand der gleiche sein muß. Nun ergibt sich aber die überraschende Tatsache, daß die gefundene Zahl 96 dem Verbrennungswerte für festen Kohlenstoff sehr nahe liegt.

Roth und Wallasch¹⁾ fanden für Diamant 94.5 Cal., für künstlichen (β) Graphit 94.3 Cal.²⁾, Berthelot³⁾ für Hochofen-Graphit 94.8 Cal., Mixter⁴⁾ für geglühte Acetylen-Kohle 94.7 Cal. Für amorphen Kohlenstoff wurden von verschiedenen Autoren Werte zwischen 96—97 Cal. gefunden, die vermutlich etwas zu hoch sind. Jedenfalls ist der Mehrwert der Verbrennungswärme von C in flüchtigen Kohlenwasserstoffen gegenüber festem Kohlenstoff höchstens 1—1.5 Cal. Bekanntlich ist bei Vergleichen von Verbrennungswärmen stets der Schmelz- und Verdampfungswert bei festen Körpern hinzuzufügen, da ein Teil der von der Reaktion geleisteten Arbeit zur Überwindung der molekularen Kohäsionskräfte verbraucht wird. Zwar kennen wir die Schmelz- und Verdampfungswärme des Kohlenstoffs nicht. Debeye⁵⁾ vermutet auf Grund theoretischer Berechnung, daß, wenn eine molekulare Schmelzwärme existiere, diese etwa 8.8 Cal. betragen könne. Die Verdampfungswärme würde sich aus dem von Lummer⁶⁾ bestimmten Siedepunkt (bei Atmosphärendruck) von 4200° mit Hilfe der für höhere Temperaturen sonst meist gültigen Troutonschen Beziehung auf 92.4 Cal. berechnen. Es wäre daher zu erwarten gewesen, daß eine bedeutende Differenz zwischen dem Verbrennungswert von festem C und C in gasförmigen Verbindungen aufgetreten wäre. Daß tatsächlich der Unterschied nur höchstens 1.5 Cal. beträgt, beweist, daß beim Verdampfen des

¹⁾ B. 46, 896 [1913].

²⁾ Z. El. Ch. 21, 4 [1915].

³⁾ A. ch. [6] 18, 98 [1889].

⁴⁾ C. 1905, II 98.

⁵⁾ Privatmitteilung.

⁶⁾ Verflüssigung der Kohle, S. 64 (Vieweg, 1914).

festen Kohlenstoffs überwiegend chemische Bindungskräfte und höchstens in geringem Betrag Kohäsionskräfte zu überwinden sind. Dies Ergebnis stimmt vollkommen mit den physikalischen Beobachtungen überein. Das Studium des Atomgitters des Diamants ergab, daß C im Diamant einatomig ist. Das gleiche Resultat folgte Nernst aus dem Abfall der spezifischen Wärme des Kohlenstoffs bei tiefen Temperaturen.

Der absolute Energiebetrag, der zur Lösung dieser Bindungen C-C und C-H erforderlich ist, läßt sich berechnen. Für die Verbrennungswärme y von H in Kohlenwasserstoffen ergab sich 30 Cal. Bei der Verbrennung von molekularem Wasserstoff H_2 zu flüssigem Wasser werden jedoch nicht 60, sondern 67.5 Cal. frei. Dieser Unterschied kann nur auf der größeren intramolekularen Energie des H_2 -Moleküls beruhen. Nun haben Isnardi¹⁾, sowie Langmuir²⁾ die Dissoziationswärme von H_2 aus direkten Beobachtungen berechnet. Beide Forscher kommen für höhere Temperaturen zu Werten von etwa 90 Cal. (konst. Druck). Nernst berechnet für den absoluten Nullpunkt 100 Cal.³⁾. Nehmen wir letztere Zahl, die auch Nernst zu thermochemischen Berechnungen verwendet⁴⁾, so ergibt sich für die Dissoziationswärme der C-H- und damit auch der C-C-Bindung der absolute Wert $100 - 7.5 = 92.5$ Cal.

Es ist wichtig, auf diese Verhältnisse hinzuweisen, da noch viele Chemiker die Meinung vertreten, als sei die sogenannte Bildungswärme identisch mit der zur Lösung der Atome im Molekül erforderlichen Energie⁵⁾.

Auf Grund der gewonnenen Anschauungen läßt sich der Energiezuwachs, der einem Oszillatorenpaar $C=C$ in einer offenen Kette C_nH_m entspricht, derart berechnen, daß man von dem gefundenen Verbrennungswert $n \cdot 96 + m \cdot 30$ abzieht. Für Äthylen liegen Bestimmungen vor von Berthelot⁶⁾, der 340 Cal. und von Mixer⁷⁾, der 344.6 Cal. fand. Hieraus ergibt sich nach Abzug von $2 \cdot 96 + 4 \cdot 30$ als Mehrbetrag für die Doppelbindung 28 bzw. 32.6 Cal. Für Propylen fand Berthelot⁶⁾ 497.9, woraus sich 29.2 Cal. berechnen. Zubow⁸⁾ fand für flüssiges Hexylen 959.9, hierzu ist die Verdampfungswärme 7.8 Cal. zu addieren, so daß sich 31.7 Cal. ergeben. Man wird für den Energiezuwachs der einfachen C:C-Bindung annähernd 30 Cal. annehmen dürfen.

1) Z. El. Ch. 21, 416 [1915].

2) Z. El. Ch. 23, 242 [1917].

3) Die Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 153 [1918].

4) loc. cit., S. 133.

5) Henrich, Theorien d. organ. Chemie, S. 257 [1918].

6) A. ch. [6] 30, 557 [1893].

7) C. 1901, II 1250.

8) Tabellen Landolt-Börnstein, S. 909 [1912].

Sind zwei Doppelbindungen im Molekül enthalten, so wird nach der vorliegenden Theorie eine Kombination der Schwingungen der beiden Oszillationspaare eintreten. Da im Augenblicke des Entstehens zwischen der ersten und zweiten Doppelbindung alle erdenklichen Phasenunterschiede vorkommen werden, muß die gegenseitige Störung eine sehr erhebliche sein. Dies wird durch das Experiment bestätigt. Roth und Moosbrugger¹⁾ fanden folgende Verbrennungswärmen für:

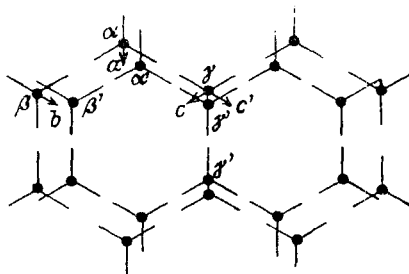
Hexadien-2.4 . . . 884.7 hierzu 7.6²⁾ abzgl. $(6 \cdot 96 + 10 \cdot 30) = 16.3$ Cal.
 5-Methyl-hexadien-2.5 1044.8 » 8.1 » $(7 \cdot 96 + 12 \cdot 30) = 20.8$ » .

Die rechtsstehenden Mehrwerte bleiben weit hinter der Energie von 2 einfachen Doppelbindungen (60 Cal.) zurück. Die Hemmung ist, wie zu erwarten, am größten bei der konjugierten Doppelbindung. Für die Benzol-Frage interessiert hauptsächlich der Wert 16.3 Cal., denn es ist nach der vorliegenden Theorie die Schwingungsenergie von 3 zusammenhängenden Oszillationspaaren, C/\C. Da der Aufbau des Benzols aus der Vorstellung über die konjugierte Doppelbindung derart abgeleitet wurde, daß zu den 3 Oszillationspaaren 3 weitere hinzugefügt wurden, müßte sich analog für die 6 Oszillationspaare des Benzols ein Energiemehrwert von $2 \cdot 16.3 = 32.6$ Cal. ergeben. Zum Vergleich ist hier der ebenfalls von Roth unter den gleichen Versuchsbedingungen ermittelte Verbrennungswert des Benzols heranzuziehen. Roth fand 781.4 Cal.²⁾; zählt man hierzu die Verdampfungswärme 7.3 Cal. und zieht $6 \cdot 96 + 6 \cdot 30$ ab, so erhält man 32.7 Cal. in Übereinstimmung mit dem auf Grund der Theorie oben berechneten Wert. Ob der für die vorstehende Berechnung maßgebende Rothsche Wert an sich der richtigste ist, mag dahingestellt bleiben. Richards und Barry³⁾ haben neuerdings 779.1 Cal. (konst. Vol.) gefunden, während Stohmann, Kleber und Langbein⁴⁾ 778.8 Cal. annahmen. Die Oszillationsenergie des Benzols würde bei Zugrundelegung des Wertes von Richards und Barry 30.3 Cal. betragen. Für ein C-Atom ergibt sich $\frac{1}{6}$ von 32.7 bzw. 30.3, d. h. 5.4 bzw. 5.05 Cal. Während ein C-Atom in der offenen Kette des Äthylens und seiner Homologen mit dem Energiebetrag von 15 Cal. oszilliert, finden wir hier nur etwa den dritten Teil. Dies Verhältnis steht im Einklang mit dem optischen Verhalten. Die Frequenzen der Benzol-Schwingung sind langsamer und nähern sich denen des sichtbaren Spektrums.

¹⁾ Wo, wie hier, Beobachtungen der Verdampfungswärme nicht vorliegen, ist diese aus dem abs. Siedepunkt T_0 nach der Nernstschen Formel $9.5 T_0 \cdot \log T_0 - 0.007 T_0^2$ berechnet.

²⁾ A. 407, 153 [1915]. ³⁾ C. 1915, II 404. ⁴⁾ J. pr. [2] 40, 81 [1889].

Es ist von Interesse, die analogen Verhältnisse beim Naphthalin zu betrachten, da dessen Verbrennungswärme besonders scharf von E. Fischer und Wrede¹⁾ bestimmt ist. Die Bewegungen der Atomkerne des Naphthalins in der Projektion auf die Ringebene ergeben sich aus der folgenden schematischen Zeichnung. Die Bedeutung ist die gleiche wie bei Fig. 4 der früheren Abhandlung. Die Größe der Amplituden ist der Deutlichkeit wegen relativ sehr stark vergrößert.



Der äußere Ring $\beta\alpha\gamma$ möge die weiteste Entfernung der Kerne bedeuten, b, a, c Richtung und Amplitude bei normaler Benzol-Schwingung. Die γ -Atome, von zwei Benzolkernen in entgegengesetzter Richtung nach c und c' gezogen, nehmen die resultierende Schwingungsrichtung $\gamma\gamma'$ an. Die Atomkerne α und β folgen dieser Ablenkung und bewegen sich statt nach a und b in Richtung α' und β' und zwar solange, bis die kleinsten möglichen Abstände der Kerne erreicht, d. h. bis $\gamma'\gamma' = \gamma'a' = \alpha'\beta' = a$. Es versteht sich, daß die alternierenden Schwingungen über und unter die Ringebene wie bei Benzol hinzukommen.

Diese Formel erklärt das Verhalten des Naphthalins. Sie ist symmetrisch. Amplitude und Frequenz der α - und β -C-Atome sind untereinander von denen des Benzols verschieden. Die Bewegung der α -C-Atome steht derjenigen der Benzol-C-Atome am nächsten²⁾. Die Additionsfähigkeit muß größer sein als die des Benzols, da infolge der Amplitudenvergrößerung und Frequenzverringering freie Valenzen während einer längeren Zeitdauer exponiert sind. Ist eine Kernhälfte hydriert, so stellt sich die normale Benzolbewegung des anderen wieder ein.

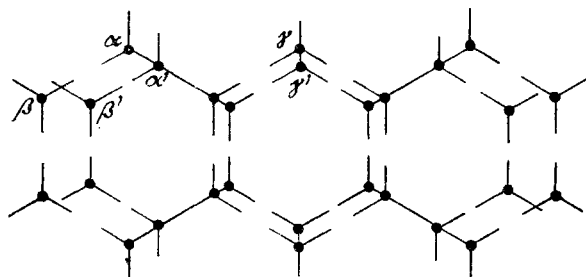
Nach dieser Anschauung handelt es sich nur um eine andere Verteilung der kinetischen Energie auf die 10 C-Atome des Naphthalins, und der Durchschnittsbetrag müßte der eines Benzol-C-Atoms

¹⁾ Ph. Ch. 69, 234 [1909]

²⁾ B. 52, 936 [1919].

annähernd entsprechen. Die Verbrennungswärme des Naphthalins ist nach E. Fischer und Wrede 1234.6 Cal.; wird die Schmelzwärme 4.6 Cal. und die Verdampfungswärme 10.8 Cal. hinzugezählt und $10.96 + 8.30$ abgezogen, so bleiben 50 Cal. Mithin als Oszillationsenergie eines C-Atoms 5 Cal.

Im Anthracen ergeben sich für die C-Atome der Seitenringe Bewegungen ähnlich wie im Naphthalin, jedoch in der Amplitude noch vergrößert durch die synchronische Kontraktion und Dilatation des Zentralrings. Die schematische Zeichnung gibt wiederum die Projektion auf die Ringebene mit relativ stark vergrößerten Amplituden.



α - und β -C-Atome sind wiederum untereinander und von denen des Benzols und Naphthalins kinetisch verschieden. Die Bewegung der Meso-C-Atome stimmt mit der normalen Benzol-Schwingung am nächsten überein. Der Durchschnittsbetrag der Oszillationsenergie eines C-Atoms müßte wiederum annähernd gleich dem der Benzol-C-Atome sein. Als Verbrennungswärme des Anthracens ist von Weigert¹⁾ bei einer Spezialuntersuchung 1699.0 Cal. ermittelt worden. Wird die Schmelzwärme 4.8 Cal. und Verdampfungswärme 13.7 Cal. hinzuge-rechnet und $14.96 + 10.30$ abgezogen, so bleiben 71.2 Cal. übrig. Daraus ergibt sich als Betrag der Oszillationsenergie eines C-Atoms 5.10 Cal.

Die Übereinstimmung der Zahlen für Benzol (5.45 bzw. 5.06), Naphthalin (5.00) und Anthracen (5.10) ist in Anbetracht der Fehlergrenzen der Versuche und Berechnungen eine sehr gute.

Betrachtet man von dem so gewonnenen Standpunkt die Resultate Stohmanns bei der fortschreitenden Hydrierung des Benzols²⁾, die im wesentlichen durch Roth und v. Auwers³⁾ bestätigt sind, so ergibt sich Folgendes:

Die Verbrennungswärme des Cyclohexans ist nach Roth und v. Auwers 936.8 Cal., nach Richards und Barry⁴⁾ 937 Cal. Zählt

¹⁾ Ph. Ch. 63, 464 [1906].

²⁾ J. pr. [2] 48, 474 [1893].

³⁾ A. 407, 175 [1915].

⁴⁾ C. 1915, II 403.

man die Verdampfungswärme 7.3 Cal. hinzu und zieht $6.96 + 12.30$ ab, so bleibt 8.1 bzw. 8.3 Cal. Dieser Mehrbetrag ist als Äquivalent einer Ringspannung zu betrachten. Als Ursache könnte angenommen werden, daß, während im Benzol die durch die Ringanordnung bedingte Kernabstoßung eine Komponente der Bewegung bildet, bei ringförmig fest verbundenen C-Atomen eine Spannung entsteht. Sie beträgt dann für 1 C-Atom 1.37 Cal.

Auch im Cyclohexen müßte eine solche Spannung vorhanden sein. Die Verbrennungswärme ist nach Roth und v. Auwers 892.3 Cal., hierzu die Verdampfungswärme 7.3 Cal., abzüglich $6.96 + 10.30$ ergibt 23.6 Cal. Nimmt man für die Ringspannung $4 \cdot 1.37$ Cal. an, so bliebe für die Oszillationsenergie 18.1 oder 9.05 Cal. für ein C-Atom. Daß diese Zahl kleiner ist als der Energiebetrag der Oszillation des C-Atoms einer Doppelbindung in offener Kette (15 Cal.), ist selbstverständlich, da die von den beiden entgegengesetzt schwingenden Atomen ausgehenden Wellen sich infolge des Rings stören. Andererseits ist der Energiebetrag höher als der des Benzol-C-Atoms (im Verhältnis 9 : 5). Dies entspricht dem optischen Verhalten.

Für Cyclohexadien liegt kein sicherer Verbrennungswert vor¹⁾, doch kann der von Roth und v. Auwers für 1.4-Dimethyl-cyclohexadien-1.3 (Dihydro-*p*-xylol) ermittelte Wert 1152 Cal. benutzt werden. Welche Belastung, d. h. Energieverminderung die *p*-Methylgruppen im Ring verursachen, kann man annähernd aus der analogen Wirkung beim *p*-Xylol ableiten. Aus den Zahlen von Stöhmänn für Benzol ($778.8 + 7.3$) und *p*-Xylol²⁾ ($1083.6 + 8.6$) ergeben sich 5.9 Cal., aus den Zahlen von Richards und Barry³⁾ für *n*-Propyl-benzol ($1242.9 + 8.6$) und Pseudocumol ($1237.1 + 8.6$) übereinstimmend 5.8 Cal. Wird dieser Betrag und die Verdampfungswärme 8.8 Cal. zu 1152 hinzugefügt und ($8.96 + 12.30$) abgezogen, so bleiben 38.6 Cal. Dieser hohe Betrag war zu erwarten. Er setzt sich zusammen aus der Oszillationsenergie von 4 im Sechsring oszillierenden C-Atomen und der Ringspannung von zwei einfach gebundenen und berechnet sich daher auf $4 \cdot 9.05 + 2 \cdot 1.37 = 38.8$ Cal.

Es ergeben sich sonach für die Energiemehrbeträge der Spannung und Oszillation folgende Zahlen:

C_6H_{12} , Cyclohexan	8.2 Cal.,
C_6H_{10} , Cyclohexen	23.6 »
C_6H_8 , Cyclohexadien	38.6 »
C_6H_6 , Benzol	32.7 »

Die vorliegende Theorie gibt ein anschauliches Bild der Ursache dieser Energieverhältnisse.

¹⁾ A. Roth und v. Auwers, A. **407**, 150 [1915].

²⁾ J. pr. [2] **35**, 22 [1887]. ³⁾ C. **1915**, II 404.