

Zur Frage nach der Konstitution des Kohlenstoffmoleküls

von

Hans Meyer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Dezember 1913.)

In der ersten Sitzung der chemischen Sektion auf der 44. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Rostock berichtete Prof. Schulze, wie aus dem Referate, das Viktor Meyer der Deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin erstattet hat,¹ über eine Säure, die er bei der Oxydation des Kohlenstoffs mit Permanganat in alkalischer Lösung erhalten hatte.

Neben reichlichen Mengen von Oxalsäure und anderen noch nicht untersuchten Säuren wurde aus reiner (im Chlorstrome geglüheter) Holzkohle, sowie aus Kohle, die durch Glühen von Weinstein, durch Reduktion von Kohlensäure mittels Phosphor usw. dargestellt war, eine Säure erhalten, der Schulze zunächst den Namen Anthraconsäure gab, und auf deren große Ähnlichkeit mit Mellithsäure er hinwies. Noch auf derselben Versammlung konnte Schulze, von Carstanjen und Baeyer unterstützt, die Identität der Anthracon- und der Mellithsäure nachweisen.

»Hiernach darf man es« — schreibt Viktor Meyer — »als sicher festgestellt betrachten: Kohlenstoff liefert bei der Oxydation Mellithsäure. Wäre es allzukühn, von diesem Oxydations-

¹ Berl. Ber. 4, 801 (1871).

produkte aus Schlüsse auf die Konstitution des Kohlenstoffmoleküls selbst ableiten zu wollen?

Auch das natürliche Vorkommen der Mellithsäure in Braunkohlenlagern wird unserem Verständnisse näher gebracht, wenn wir dieselbe als ein Oxydationsprodukt der sie umgebenden Kohlenlager betrachten dürfen.«

Wenige Jahre später¹ hat Viktor Meyer nochmals die gleiche Anschauung, und zwar in noch etwas bestimmterer Weise ausgesprochen. Nachdem er die Gründe erläutert, die gegen die Existenz einer Verbindung $C \equiv C$ sprechen, fährt er fort: »Bekanntlich existiert eine solche auch nicht, denn daß das nicht dampfförmig zu erhaltende Kohlenstoffmolekül aus einer viel größeren Anzahl von Atomen besteht, wird, ganz abgesehen von der physikalischen Beschaffenheit der Kohle, durch die Tatsache, daß sie bei der Oxydation Mellithsäure liefert, höchst wahrscheinlich.«

Die Anschauung V. Meyer's machten sich in der Folge die meisten Chemiker zu eigen, unter anderen auch Kekulé; man begann sogar Konstitutionsformeln für die Kohlenstoffmoleküle aufzustellen. Solche sind namentlich von Kekulé,² später in ganz gleicher Weise von Dewar,³ dann etwas modifiziert von Redgrove,⁴ Thomlinson,⁵ und besonders ausführlich von Aschan⁶ diskutiert worden.

Vor kurzem schrieben wieder Dimroth und Kerkovius:⁷

»Niemand zweifelt, daß das Molekül des Kohlenstoffs sehr groß ist; man kennt aber nur eine einzige experimentelle Tatsache, welche über die Art der Verknüpfung der Atome Auskunft gibt, nämlich die Oxydation des Kohlenstoffs zu Mellithsäure. Es ist als sicher anzunehmen, daß diese wirklich ein Abbauprodukt ist und nicht etwa durch synthetische Bindung von Kohlenstoffatomen beim Oxydationsprozeß entsteht; und

¹ Annalen, 180, 195 (1875).

² Siehe Zeitschr. f. angew. Chemie, 1899, 950.

³ Chem. News, 97, 16 (1908).

⁴ Chem. News, 98, 37 (1908).

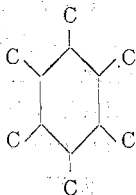
⁵ Chem. News, 98, 37 (1908).

⁶ Chem. Zeitg. 33, 561 (1909).

⁷ Annalen, 399, 120 (1913).

es ist nachgewiesen, daß die Mellithsäure aus Kohlenstoff gebildet wird, nicht aus komplizierten Verbindungen, wie sie in der Holzkohle oder Steinkohle anzunehmen sind.«

»Aus der Bildung der Mellithsäure folgt, daß im Kohlenstoffmolekül sich die Gruppierung



vorfindet. Es fehlt nicht an Spekulationen, die über diesen gesicherten Befund hinausgehend Bilder des Gesamtmoleküls entwerfen und eine Reihe von Eigenschaften des Kohlenstoffs, seine Farbe, ja sogar sein Absorptionsvermögen daraus ableiten.«

Gegen das Vorstehende lassen sich nun verschiedene Bedenken äußern.

Dabei sei im folgenden vorläufig unter Kohlenstoff nur der amorphe Kohlenstoff verstanden, wie sich denn fast alle einschlägigen Versuche im wesentlichen nur mit diesem beschäftigt haben.

Zunächst ist es überhaupt nicht ausgemacht, ob man von dem »Molekül« des Kohlenstoffs schlechthin sprechen kann.

Unter einem Molekül verstehen wir die kleinste Menge einer Substanz, die im Gaszustande oder den dem Gaszustande entsprechenden verdünnten Lösungen frei vorkommen kann.

Wie aus den Versuchen von Berthelot¹ hervorgeht, hat der Kohlenstoff schon bei 1200 bis 1500° eine merkliche Dampfspannung, also mehr als 2000° unter seinem Siedepunkte. In Gasform bildet der Kohlenstoff ein normales Molekül von einfacher Zusammensetzung, gleichviel, durch welche Mittel und von welchen Ausgangsstoffen dieser Zustand erreicht worden ist. Die wahren Moleküle dieses Elements, das nach seiner Stellung im System und nach dem Verhalten seiner einfachsten Verbindungen ein permanentes Gas bilden müßte, von einem

¹ Compt. rend., 137, 589 (1903). — Ann. Chim. Phys. (8), 2, 185 (1904).

Siedepunkt, der zwischen jenem des Wasserstoffs und des Sauerstoffs zu liegen hätte, gelangen nicht zur direkten Beobachtung, weil sie sich augenblicklich polymerisieren.

Erfolgt die Polymerisation der Kohlenstoffmoleküle so, daß das Element kristallisiert, so ist, wenn die Krystalle Diamant bilden, das Vorhandensein einer bestimmten Partikelgröße anzunehmen. Die Partikel des Graphits sind sicherlich andere, ja es ist auch noch nicht sicher, ob es nur eine Art von Graphit, mithin auch von Graphitpartikeln gibt.

Von amorphem Kohlenstoff als von einer Form des Kohlenstoffs kann man aber gewiß nicht reden, denn je nach der Entstehungstemperatur und dem Material, aus dem sich diese Modifikationen bilden, haben sie ganz verschiedene Eigenschaften, also auch gewiß andere Partikelanordnung und Größe.

Von diesen Partikeln läßt sich nur aussagen, daß sie durch Zusammentritt mehrerer, wahrscheinlich sehr vieler Moleküle (Gasmoleküle) des Kohlenstoffs entstanden sind und da der amorphe Kohlenstoff die Eigenschaften der übrigen ausgeflockten Kolloide, zum Teil — was die Adsorptionsfähigkeit anbetrifft — sogar in ausgezeichneter Weise, besitzt, so ist auch anzunehmen, daß die einzelnen dieser Partikel durch gegenseitige Adsorption wachsen können und je nach der Vorgeschichte des Präparates verschiedenartige Struktur erlangen werden.

Damit verliert die Frage nach der Konstitution des Kohlenstoff-»Moleküls« sehr viel an Bedeutung.

Denn wenn es nicht eine Form der Kohlenstoffpartikel gibt, sondern unbegrenzt viele, so ist auch zu erwarten, daß diese verschiedenartigen Teilchen bei chemischen Reaktionen sich verschiedenartig verhalten werden.

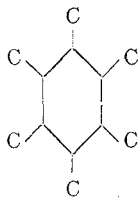
Wäre dagegen das »Molekül« des Kohlenstoffs von ein und derselben Art, dann müßte beispielsweise die Oxydation jeder Probe des Kohlenstoffs unter gleichen Versuchsbedingungen zu gleichen Resultaten führen.

Zahlreiche Versuche nun, die ich seit Jahren im Verein mit mehreren Schülern, namentlich in ausgezeichneter Weise von Herrn Dr. Karl Steiner unterstützt, ausgeführt habe, haben zu der Erkenntnis geführt, daß die Menge an Mellithsäure, die aus den verschiedenen Arten amorphen Kohlenstoffs bei der ergiebigsten

Ausführungsform der Oxydation, mit Salpetersäure, erhalten werden kann, außerordentlich variiert.

Selbst so ähnliche Kohlenstoffarten, wie es die verschiedenen Holzkohlensorten sind, liefern quantitativ völlig verschiedene Resultate.¹

Wir haben amorphen Kohlenstoff verschiedenster Provenienz, gereinigt und nicht gereinigt (weder die Reinigungsart noch die Art der Verteilung scheint die Resultate wesentlich zu beeinflussen) untersucht und gefunden, daß die Menge an Benzolhexacarbonsäure, welche erhältlich ist, zwischen 0 und 40% schwankt. Diese Erkenntnis spricht doch wohl sehr gegen die Annahme, daß im Kohlenstoffmolekül die Gruppierung



vorgebildet sei.

Wahrscheinlicher ist es, daß die wahren Moleküle des Kohlenstoffs, wie sie sich im Gaszustande finden, bei ihrer Polymerisation nicht durch gerichtete Einzelkräfte zusammengehalten werden, wie die Atome in den ketten- und ringförmig verknüpften Kohlenstoffverbindungen, sondern durch Molekularattraktion. Erst durch den Oxydationsprozeß werden danach Affinitäten an den einzelnen C-Atomen frei und es erfolgt, unter Eintritt von Wasserstoff und Sauerstoff, Bildung von ringförmigen Verbindungen, wie sie unter anderen Bedingungen das Acetylen oder das Kohlenoxyd liefert.

Die Holzkohle und ähnliche Arten des Kohlenstoffs, die bei der fortschreitenden Wasserentziehung und Kondensation aus Cellulose oder dergleichen hervorgegangen sind, muß man als Gemische von sehr wasserstoffarmen Kohlenwasserstoffverbindungen ansehen. Ihre Zusammensetzung nähert sich asymptotisch der des reinen Kohlenstoffs. Ob jemals solcher aus Holz erhalten worden ist, erscheint zweifelhaft: Unsere

¹ Die besten Ausbeuten (bis zu 40%) lieferte uns Koniferen- (namentlich Fichten- und Föhren-) Holzkohle.

analytischen Methoden gestatten nicht, das Vorhandensein oder Fehlen von Wasserstoff in einer Probe zu konstatieren, in welcher mehr Kohlenstoff vorhanden ist, als etwa dem Verhältnis 50 : 1 dem Wasserstoff gegenüber entspricht.

Schon Produkte, die noch relativ viel Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, zeigen die Eigenschaften, die wir dem amorphen Kohlenstoff zuzuschreiben gewohnt sind. Cross und Bevan haben¹ für diese Substanzen den treffenden Namen Pseudokohlenstoff gewählt.

Je weniger Wasserstoff, respektive Sauerstoff der Pseudokohlenstoff enthält, je mehr mithin diese Elemente von den ausschließlich aus Kohlenstoff aufgebauten zentralen Teilen der Moleküle entfernt stehen, desto lockerer wird der Zusammenhalt des Moleküls werden, bis schließlich nur mehr ein Pseudomolekül übrig bleiben wird, das noch die Anordnung der Atome der Verbindung besitzt, aus der es hervorgegangen, in dem aber der Zusammenhalt nicht mehr durch die gleichen Valenzkräfte erfolgt.

Wird ein derartiges Gebilde sehr stark erhitzt, dann wird es seine Struktur verändern. Ähnlich wie der krystallwasserhaltige Gips zunächst in Pseudomorphosen von Anhydrit nach Gips übergeht, die erst beim weiteren Erhitzen »totgebrannt« werden, während er vorher befähigt war, das abgegebene Wasser leicht wieder aufzunehmen, kann die nicht übermäßig erhitzte Holzkohle, in der die Kohlenstoffatome noch so gruppiert sind, wie in den hochkondensierten Kernsystemen, aus denen sie hervorgegangen ist, bei der Oxydation leicht wieder Verbindungen liefern, die die entsprechenden Verkettungen zeigen.

Erhitzt man aber solche Holzkohle zur Weißglut,² so wird sie auch gewissermaßen »totgebrannt« und die Ausbeute an Mellithsäure wird sehr herabgedrückt oder vollständig verschwinden.

Der Graphit gibt, entgegen den Literaturangaben, Mellithsäure direkt überhaupt nicht, oder höchstens spurenweise: Dagegen haben wir die Oxydierbarkeit der verschiedenen Sub-

¹ Phil. Mag. (5), 13, 325 (1882).

² Verneuil, Bull., 25, 687 (1901).

stanzen, die als Graphitoxylde oder Graphitsäure bezeichnet werden, zu Mellithsäure mit aller Sicherheit konstatieren können.

Solange man aber über den Mechanismus der sehr energiereichen Reaktionsbedingungen heischenden Operation, die vom graphitischen Kohlenstoff zu diesen Derivaten führt, nichts Näheres weiß, kann man diesen Befund nicht zur Lösung der Frage nach der Konstitution des Kohlenstoff-»Moleküls« verwenden.

Hoffentlich werden Versuche, die F. Friedl unternommen hat, bald Aufklärung über das Graphitsäureproblem bringen.

Den Diamant endlich auf nassem Wege zu oxydieren, ist mir auf keine Weise gelungen. Bei wochenlangem Behandeln mit stärkster Salpetersäure, aber auch mit Chlorsäure, Permanganat usw. wurden auch nicht Spuren von organischen Verbindungen erhalten und die Gewichtsabnahme des in einem fingerhutförmigen Platintiegel innerhalb einer Glasröhre befindlichen feinen Pulvers nahm fast gar nicht mehr ab, nachdem durch entsprechende Vorbehandlung Spuren von beigemischten Mineralsubstanzen und organischen Verunreinigungen, die auch der reinste Diamantboort enthält, entfernt waren.

Zusammenfassend kann man also sagen: Von den drei Formen, in denen der Kohlenstoff auftritt, liefert der Diamant überhaupt keine Mellithsäure, der Graphit nur die sogenannte Graphitsäure, die allerdings selbst zu Mellithsäure abgebaut werden kann. Die amorphe Kohle endlich liefert sehr wechselnde Ausbeuten an der Benzolhexacarbonsäure; die Ausbeuten hängen von der Vorgeschichte des Materials ab, d. h. davon, aus welchen Verbindungen der Kohlenstoff abgeschieden worden war und wie hoch er erhitzt wurde.

Braunkohle, Steinkohle und Schungit liefern wenig oder gar keine Mellithsäure; letzterer noch am meisten (zirka 10%, nach freundlicher Mitteilung von Dr. F. Friedl). Daß der in der Natur in Braunkohlen- und Steinkohlenlagern gelegentlich aufgefundene Mellith, das honigsteinsäure Aluminium, durch Oxydation des Kohlenstoffs wie V. Meyer annahm, etwa durch die Einwirkung elektrischer Ströme im Erdinnern auf das

Wasser und solcherart naszierenden Sauerstoff¹ entstanden sei, erscheint auch wenig plausibel.

Viel naheliegender ist es, anzunehmen, daß sich der Mellith gleichzeitig oder vor der Kohle gebildet habe, ähnlich wie in den Mooren Fichtelit, Reten und andere hochmolekulare Substanzen aus den Harzen der mineralisierten Hölzer hervorgehen.

Entsteht doch auch² Hexamethylbenzol in großen Mengen bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Aceton bei Gegenwart von Aluminiumoxyd, bei unter 400° liegenden Temperaturen.

Von Bedeutung für diese Frage ist auch die Beobachtung von Lippmanns,³ welcher Forscher in den längere Zeit unbenützt gebliebenen Leitungsröhren für Deckkläre einer Zuckerfabrik Mellithsäure aufgefunden hat.

¹ Bertoli und Pappasogli, *Gazz.*, 15, 458 (1895).

² Reckleben und Scheiber, *Berl. Ber.*, 46, 2363 (1913).

³ *Berl. Ber.*, 27, 3408 (1894).