

Über den Parachor, eine Anwendung der Oberflächenspannung zur Konstitutions- erforschung chemischer Verbindungen.

VON A. SIPPEL,

Physikalisch-chemisches Seminar der Universität Würzburg.

(Eingeg. 22. Mai 1929.)

(Fortsetzung und Schluß aus Heft 34, S. 852.)

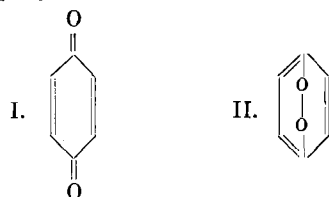
III.

Spezielle Anwendungen des Parachors¹⁾.

A. Organische Moleküle.

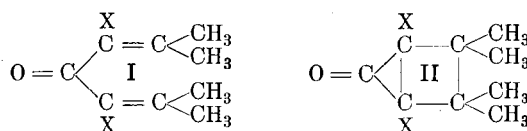
Zunächst soll die Brauchbarkeit der Methode an einem Beispiel gezeigt werden, wo die Wahl zwischen den möglichen Formulierungen bereits durch chemische Methoden ziemlich eindeutig festgelegt ist, nämlich am Beispiel des Chinons. Später wird besprochen werden, wie die Methode in weniger eindeutigen Fällen zur Entscheidung herangezogen werden kann. Es wird sich eine interessante Übereinstimmung der Folgerungen ergeben, die aus den Parachor- und Molrefraktionswerten ableitbar sind.

a) Für p-Benzochinon kommen hauptsächlich zwei Formeln in Frage: Die Diketoformel I und die Peroxydformel II.



Für I berechnet sich der Parachor aus $6C + 4H + 2O + 4| =$ Sechsring zu 236,1. Für II aus $6C + 4H + 2O + 3| =$ 2 Sechsringe zu 219,0; d. h. P_I ist etwa 8% größer als P_{II} , eine sicher meßbare Differenz. Der beobachtete P : 236,8 entscheidet eindeutig für I.

b) Ein ähnlicher Fall tritt uns bei den $\alpha\alpha'$ -substituierten Phoronen entgegen. Formel I unterscheidet sich von II durch das Vorhandensein eines konjugierten Systems, was für I den größeren Wert der Refraktion und in diesem Fall auch des Parachors mit sich bringt.



Dem Phoron selbst schreibt man die Struktur I zu. Dagegen weist schon das chemische Verhalten²⁴⁾ der Derivate recht deutlich auf ein mindestens teilweises Vorhandensein einer gesättigteren Form II hin, d. h. also auf die Möglichkeiten eines tautomeren Gleichgewichts beider Formen.

Die Parachorbestimmung bestätigt den chemischen Sachverhalt [17]. Für Brommethoxyphoron berechnet sich nach Formel I 482,1; gefunden wird 455,3, also ein etwa 5% niedrigerer Wert; die Abweichung ist reell²⁵⁾. Setzt man für das Ringsystem der Formel II analog der Berechnungsweise beim Naphthalin den Parachor eines Drei- und eines Vierrings²⁶⁾ in Rechnung, so beläuft sich

¹⁾ Die Literatur ist am Schlusse chronologisch geordnet; eckig eingeklammerte Ziffern beziehen sich auf dieses Verzeichnis.

²⁴⁾ Ingold u. Shoppee, Journ. chem. Soc., London, 1928, 365.

²⁵⁾ Für Benzoyloxy- und Brombenzoyloxyphoron werden ähnliche, für andere Derivate weniger große Differenzen gegen den berechneten P-Wert der Form I gefunden.

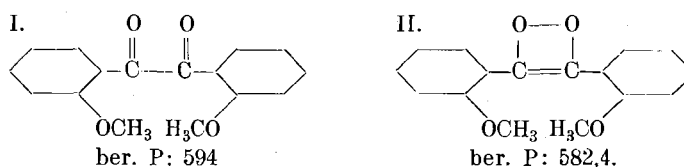
²⁶⁾ Diese Berechnungsweise dürfte näher liegen als die Sugden'sche für einen Fünf- und „darübergelagerten“ Dreiring ([17], 410), welche der Berechnungsweise des Naphthalinincrementes widerspricht.

der theoretische Wert II auf 464, stimmt also mit dem gefundenen bis auf 11,3 Einheiten (2½%) überein; für diese Differenz kann aber die Wirkung der zwei Paare von Zwillingsgruppen verantwortlich gemacht werden, die den P auch sonst erheblich erniedrigen, z. B. auch im Phoron selbst im Gegensatz zur Distyrylketon, welches sich natürlich normal verhält.

Die Ergebnisse der Parachormethode werden durch die Refraktionsmessungen insofern gestützt, als die beim Phoron selbst gefundene Exaltation z. B. beim Dichlor- und Dibromphoron in auffälliger Weise unterschritten wird.

Ein Tautomeriegleichgewicht, wie es vorzuliegen scheint, müßte sich im allgemeinen in einem Temperaturgang der P-Werte zu erkennen geben. Doch konnte ein solcher noch nicht gefunden werden²⁷⁾.

c) Für 2,2'-Dimethoxybenzil kann wegen der Farblosigkeit der Verbindung die Peroxydformulierung II erwogen werden^{27a)}:



Der Unterschied in den Incrementen für Doppelbindung und Vierring, 11,6, in unserem Fall etwa 2%, ist eben noch für eine Unterscheidung groß genug. Der beobachtete Wert: 596,8 entscheidet für I, ebenso wie dies bei Benzil selbst der Fall ist (beob. 480,8, ber. I: 476, II: 464,4).

Alle derartigen Befunde könnten natürlich, soweit dies nicht schon geschehen ist, durch weitere unabhängige Methoden, z. B. Messung der optischen Absorption, nachgeprüft werden.

Weitere Beispiele für die Anwendung der Parachormethode auf organische Verbindungen sind auf S. 875 erwähnt.

B. Anorganische Verbindungen.

Wir können die Parachormethode auch auf homöopolare^{27b)} anorganische Verbindungen übertragen, wo bisher die Molrefraktion keine Aufschlüsse lieferte, ferner auf solche organische Verbindungen, die ebenfalls der Molrefraktion Schwierigkeiten bereiten, namentlich Ester anorganischer Säuren. Aus Zweckmäßigkeitsgründen wollen wir die Behandlung in zwei Hauptabschnitte zerlegen:

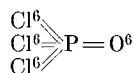
1. Wir betrachten zuerst solche Verbindungen, bei denen die Koordinationszahl 4 nicht überschritten wird und die Lewis-Langmuir'sche Oktettregel zwanglos ein Bild der Bindungen liefert. In diesen Fällen stimmt die aus der Oktettregel folgende Elektronenverteilung mit der überein, die sich aus Parachormessungen ergibt.

²⁷⁾ Vgl. [17], 412. — Vgl. übrigens mit diesem Beispiel: [20], 2016.

^{27a)} Schönberg u. Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 1174, 3746, 3753 [1922].

^{27b)} Bei geschmolzenen Salzen läßt die Additivität der Atomkonstanten oft sehr zu wünschen übrig (29).

So liefert für POCl_3 die Oktettregel folgende Elektronenverteilung²⁸⁾, die nur einfache Bindungen enthält:



d. h. die Bindung zwischen Phosphor und Sauerstoff ist eine einfache Bindung; sie wird durch die gleiche Anzahl gemeinsamer Elektronen vermittelt wie die Bindung zwischen Phosphor und Chlor, nämlich durch zwei.

Man muß daher den Parachor, da einfache Bindungen ja für ihn nicht mitzählen, als Summe der Atomkonstanten berechnen. Derart berechnete Werte stimmen bei fast allen bisher untersuchten Stoffen innerhalb der üblichen Fehlergrenzen mit den gemessenen P-Werten gut überein. Dies zeigt ein Vergleich der Spalten 2 und 3 von Tabelle IV.

Tabelle IV.

Berechnete und gefundene Parachorwerte für Verbindungen mit koordinativer Bindung.

	P gef.	P ber.	P ber. für echte Doppel- bindung ($\overline{\text{P}}$)
Phosphoroxychlorid	217,6	220,6	243,8
Phosphorsäuretriäthylester . .	399,1	403,0	426,2
Thionylchlorid	174,5	176,8	200,0
Sulfurylchlorid	193,3	196,8	243,2
symm. Diäthylsulfid	299,7	298,4	321,6
asymm. Diäthylsulfid	295,8	298,4	344,8
Salpetersäureäthylester ¹⁾ . .	189,6	190,8	214,0
Nitrobenzol ¹⁾	264,5	265,7	288,9
Diphenylsulfon	465,7	468,2	514,6

¹⁾ Eine Bindung zwischen N und O ist eine echte Doppelbindung.

Man schreibt allerdings eine Verbindung wie POCl_3 her-

kömmlicher Weise als $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl} \rightarrow \text{P} = \text{O}; \\ \text{Cl} \end{array}$

die Oktettregel legt jedoch nahe, und die Parachormessung beweist es, daß hier das Symbol \rightarrow unmöglich dieselbe Bindung repräsentieren kann, wie bei der $\text{C} = \text{C}$ -Bindung, an der vier Elektronen beteiligt sind. Spalte 4 enthält die P-Werte, welche trotzdem unter Annahme echter Doppelbindung berechnet sind.

Andererseits kann folgender Unterschied zwischen der P-Cl- und der P-O-Bindung nicht in Abrede gestellt werden: beide Elektronen stammen bei der P-O-Bindung vom P-Atom, während zu den P-Cl-Bindungen je ein Elektron vom P und vom Cl geliefert wird. In der P-O-Bindung hat also O ein Elektron „erhalten“²⁹⁾, und man hat ihm daher gelegentlich eine lokalisierte negative Ladung³⁰⁾ zugeschrieben.

Sugden bezeichnet diese Bindung mit dem Zeichen \rightleftharpoons und nennt sie — die er sich also aus einer polaren Valenz und einer Covalenz zusammengesetzt denkt — „semipolare Doppelbindung“. Er glaubt, ein Decrement von 1,6 Einheiten für diese Bindung als Mittelwert aus zahlreichen Stoffen abgeleitet zu haben. Diese Größe möchten wir jedoch, da sie selten mehr als 1% des Gesamtparachorwerts ausmacht, nach den Ausführungen über den mittleren Fehler der Methode (S. 6) als nicht ausreichend zur Neuberechnung einer Parachorkonstante ansehen.

Die Parachormethode kann also nach unserer Ansicht nicht als der „physikalische Nachweis der gemischten (bzw.

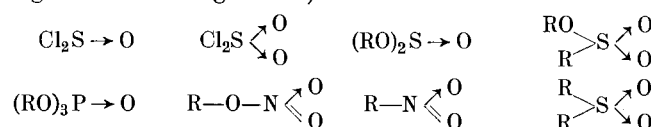
²⁸⁾ Nach dem Vorgang von I. D. Main Smith bedeutet jeder Bindestrich ein gemeinsames Elektron, während die Indices die Zahl der nicht gemeinsamen Elektronen bezeichnen.

²⁹⁾ In der Sidgwick'schen Bezeichnungsweise ist P der „donor“, O der „acceptor“, was einfach und treffend durch die Formel $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{O} \end{array}$ ausgedrückt wird.

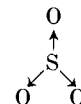
³⁰⁾ Man muß, wenn man dieser Anschauung folgt, für ein derart polar gebautes Molekül ein abnorm großes Dipolmoment erwarten. Andere Konsequenzen siehe z. B. bei Sidgwick, The Electronic Theory of Valency (Oxford 1927), p. 121.

semipolaren) Doppelbindung“ angesehen werden, wie dies von Seiten Ephraims³¹⁾ geschieht. Im folgenden wollen wir uns stets der Schreibweise (\rightarrow) von Sidgwick³²⁾ für die fragliche Bindungsart bedienen und sie mit ihm als „koordinativ“ bezeichnen.

Diese koordinative Bindung wird nun hauptsächlich bei den Chloriden und Estern anorganischer Säuren gefunden (ausgenommen sind Salpetersäure-, Kohlensäure- und selbstverständlich Carbonsäureester), so außer bei POCl_3 noch bei SOCl_2 , SeOCl_2 [27], SO_2Cl_2 , CrO_2Cl_2 und Arylsulfochloriden, ferner bei folgenden Estern: Phosphorsäuretriäthylester und -triphenylester, bei symmetrischem und asymmetrischem Diäthylsulfid, Dimethylsulfat, Diäthylsulfat, bei Arylsulfosäureestern und bei Salpetersäureestern; außerdem bei Nitroverbindungen, Diphenylsulfon, Phenylbenzylsulfon³³⁾, Diphenylselenoxyd, Phenylseleninsäure, ferner bei gewissen Salzen³⁴⁾, wie z. B. Nitraten, Bichromaten usw. Man gelangt zu folgenden Formeln, die mit der Oktettregel im Einklang sind³⁵⁾:

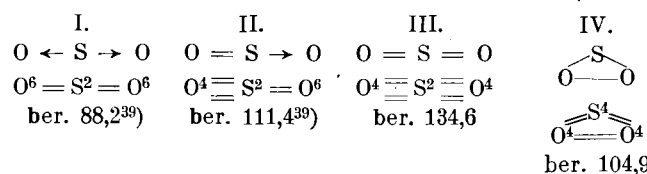


Nimmt man für SO_3 die Formulierung



an, wobei S nur ein Sextett hat, so stimmt der berechnete P (108,2) ganz gut mit den beobachteten (100,4 bei 19°, 103,4 bei 44,9°, 106,2 bei 78°) überein³⁶⁾. Da aber der P einen bedeutenden Temperatursprung hat und SO_3 wahrscheinlich ein Gemisch aus mehr als einer Modifikation ist³⁷⁾, so ist die Formulierung kaum ganz einwandfrei.

Mittels der Daten von V. M. Stowe³⁸⁾ hat der Verfasser den Parachor von SO_2 zu 101,5 gefunden (gemittelt über den Temp.-Bereich -50 bis $+50^\circ \text{C}$; SO_2 gehorcht der Gleichung (4) gut, allerdings ist $n=4,2$). Von den vier für SO_2 zu erwägenden Formeln kommt demnach IV dem gefundenen Wert am nächsten.



³¹⁾ Siehe Ephraim, Chemische Valenz- und Bindungslehre, Leipzig 1928, S. 191. Dasselbst ist übrigens auf S. 192 ein Irrtum zu berichtigen: S_2Cl_2 , CS_2 und Mercaptane ergeben sich nach der Parachormethode nicht als „semipolare“ Verbindungen. [4], 1533. Ferner zu S. 197: Der berechnete Parachor für PCl_5 beträgt nicht $-1,6$ (bzw. $+7,7$ und $-24,8$), ebensowenig der gefundene Parachorwert für PCl_5 und SbCl_5 26,7 und 25,7, sondern diese Zahlenangaben beziehen sich bei Sugden auf die berechneten und gefundenen Abweichungen. Vgl. [8], 1174, 1178.

³²⁾ Siehe Sidgwick, l. c., p. 126 ff.

³³⁾ Disulfone zeigen ein besonderes Verhalten. Siehe unten.

³⁴⁾ Für die einfache Bindung zwischen Ionen setzt Sugden nur das Decrement von 1,6 Einheiten ein. [16], 265.

³⁵⁾ Siehe Sidgwick, l. c., p. 127, 128. Nach den Ergebnissen der verwandten Methode des „Nullvolumens“, die gleichfalls von Sugden stammt, darf man auch bei konzentrierter HNO_3 , H_2SO_4 und HClO_4 eine bzw. zwei bzw. drei koordinative Bindungen annehmen. [10], 1788.

³⁶⁾ Siehe Sidgwick, l. c., p. 130.

³⁷⁾ Le Blanc u. Rühle, Ber. Sächs. Akad. Wiss. 74, 106 [1922]. Smits u. Schoenmaker, Journ. chem. Soc., London, 125, 2554. Zitiert bei Sidgwick.

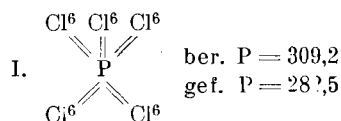
³⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 1929, 413, 414.

³⁹⁾ Berechnet ohne das Sugden'sche Decrement von 1,6 Einheiten.

Ringförmige Struktur der SO_2 -Molekel nehmen übrigens auch A. O. Rankine und C. J. Smith auf Grund ihrer Berechnung der Stoßfläche aus Viscositätsmessungen an. (Proceed. physical Soc., London, 35, 33–37 [1923].) Das Vorhandensein eines Dipolmomentes schließt überdies die zentrosymmetrischen Formeln I und III aus.

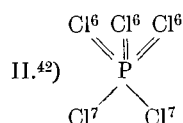
Von anderen einfachen Stoffen stimmen teils die berechneten Parachorwerte mit den Messungen überein, so bei H_2 , HCl , HBr , HJ , NH_3 , bei anderen dagegen sind die Messungen mit keiner vernünftigen Formel in Einklang zu bringen, so bei O_2 , N_2 , $\text{N}_2\text{O}^{40)}$, $\text{CO}^{41)}$ und CO_2 .

2. Auffälligerweise führt die P-Analyse zu Schwierigkeiten in solchen Fällen, wo die Oktettregel versagt, besonders wo die Koordinationszahl über 4 steigt. Zum Beispiel findet man bei PCl_5 , dessen Formel man sich durch I dargestellt denken kann, eine beträchtliche Dif-



ferenz zwischen P ber. und P beob.; der beobachtete Wert ist um etwa 27 Einheiten zu klein.

Nun ist der absolute Betrag der negativen Abweichung: 26,7 (bei SbCl_5 25,7) ungefähr so groß, wie der des gewöhnlichen Doppelbindungsincrements: 23,2; da dieses einem Mehr von zwei Elektronen entspricht, die an einer Bindung beteiligt sind, deutet Sugden die bei den Pentachloriden gefundene negative Abweichung so, daß hier statt zehn nur acht Elektronen insgesamt an den Bindungen beteiligt seien, also zwei weniger als im Fall lauter einfacher Bindungen, und er schreibt PCl_5 folgendermaßen:



d. h. er führt für zwei einelektronische Bindungen ein Decrement von je 12,4 Einheiten⁴³⁾ (im Mittel) ein, rettet die Oktettregel für die Pentachloride und macht zugleich ihre geringe Beständigkeit plausibel⁴⁴⁾.

Trotzdem muß man Bedenken tragen, aus so begrenztem experimentellen Material eine neue fundamentale Konstante zu berechnen. Außerdem wird, um die Oktettregel zu retten, die paarige Anordnung der Elektronen preisgegeben, während Lewis ausdrücklich den Satz aufstellt⁴⁵⁾: „Die Achterregel ist trotz ihrer großen Wichtigkeit weniger grundlegend als die

⁴⁰⁾ Bei N_2O wäre der beobachtete P allenfalls noch mit folgender Formel in Einklang zu bringen:



⁴¹⁾ d ist nicht bekannt und wurde vernachlässigt.

⁴²⁾ Diese Formel war bereits von Pridéaux erwogen worden. Siehe Chemische Ind. 42, 672 [1923].

⁴³⁾ Der Absolutwert dieses Decrements ist etwas größer als der Äquivalentwert für ein Elektron: $\frac{23,2}{2}$; die Differenz soll auf Elektrostiktion gemäß folgender Ladungsverteilung zurück-

zuföhren sein: $\text{Cl}_3 \equiv \text{P} \begin{array}{l} \overset{+1}{\text{Cl}} \\ \overset{-1/2}{\text{Cl}} \\ \overset{-1/2}{\text{Cl}} \end{array}$

⁴⁴⁾ Offenbar sollte Formel II für PCl_5 und SbCl_5 ebenfalls durch den Befund eines beträchtlichen Dipolmomentes gestützt werden können. Die — allerdings noch lückenhafte — Erfahrung spricht bis jetzt gegen diese Konsequenz. (L. Ebert, Ztschr. physikal. Chem. 114, 437 [1925].)

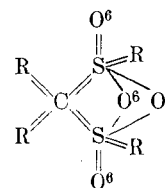
⁴⁵⁾ Lewis, Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle, S. 99. (Aus dem Englischen übersetzt von Dr. G. Wagner und Dr. H. Wolff, Braunschweig 1927.)

Zweierregel, die das Bestreben der Elektronen zur Paarbildung ausdrückt⁴⁶⁾.“ Es ist jedenfalls einfacher, mit Sidgwick⁴⁷⁾ anzunehmen, daß eine Überschreitung der Achterzahl an sich eine Volumverringung und damit Parachorerniedrigung zur Folge habe. (Damit ist aber nicht gesagt, daß auch eine Unterschreitung der Achterzahl sich im Parachor bemerkbar machen muß⁴⁸⁾.)

Die Ausdehnung der Untersuchung auf weitere Verbindungen, für die nach der Sugdenschen Auffassung einelektronische Bindung und damit ganz bestimmte Decremente zu erwarten waren, hat keine unbedingt überzeugenden Ergebnisse gezeitigt: für $\text{SeCl}_2(\text{OH})_2$ wird zwar die erwartete Abweichung gefunden [28], jedoch muß man damit zusammenhalten, daß auch für SeCl_2O eine beträchtliche Abweichung nach der gleichen Richtung gefunden wird (weil SeCl_2O stark assoziiert zu sein scheint); ferner verhalten sich die außerdem noch untersuchten komplexen Nichtelektrolyte [24], nämlich Metallacetylacetonate und ähnliche Verbindungen, nicht alle einheitlich, auch sind nicht bei allen darin vorkommenden Metallen die Atomparachorwerte durch unabhängige Bestimmungen sichergestellt, nämlich nicht bei Al und Be. Wir verweisen jedoch auf die ausführliche Diskussion bei Sugden [24], 323.

Allerdings werden die Eigenschaften (Reaktionsfähigkeit bzw. große Flüchtigkeit) vieler noch hierher gehöriger Verbindungen Schwierigkeiten bereiten: PF_5 , AsF_5 , SbF_5 , JF_5 , SF_6 (welches für vier einelektronische Bindungen, die ihm Sugden zuerteilen müßte, auffallend beständig ist), WF_6 , MoF_6 , UF_6 , OsF_6 ; ferner kommt vielleicht $\text{Fe}(\text{CO})_5$ für eine Untersuchung in Betracht.

Der Vermutung Sugdens, daß Disulfonen wie dem Sulfonal und Trional wegen beträchtlicher Anomalien im Parachor ($\text{P ber.} - \text{P beob.} = 11,7$ bzw. 22,4) neben der gewöhnlichen Formulierung folgende mit vier einelektronischen Bindungen zukomme⁴⁹⁾:



muß einstweilen mit starkem Zweifel begegnet werden.

Mit Ausnahme der eben erwähnten Verbindungen ist also die Parachormethode auf die untersuchten anorganischen Stoffe ohne neue Incremente anwendbar. (Vgl. noch die Bemerkung rechts oben über einige kleinere Moleküle.)

Als Beispiele für die Anwendung der koordinativen Bindung auf die Strukturprobleme organischer Moleküle seien hier noch kurz erwähnt: Nitroparaffine [13], N-Methylbenzaloxim und Azoxyverbindungen [4].

Zur Erläuterung sei zum Schluß nur noch das Problem der Konstitution der Stickstoffwasserstoffsäureester angeführt, das von H. Lindemann und H. Thiele mit Hilfe der Parachormethode erfolgreich bearbeitet worden ist⁵⁰⁾.

Die chemischen Befunde widersprechen sich (vgl. die zitierte Arbeit!) und die Parachormethode wurde

⁴⁶⁾ Diese Ansicht von Lewis konnte inzwischen durch die wellenmechanische Valenztheorie von Heitler und London (Ztschr. Physik 44, 455 [1927]) physikalisch begründet werden. Siehe hierzu den zusammenfassenden Vortrag von F. Hund (Ztschr. Elektrochem. 34, 437 ff., insbes. S. 441, [1928]).

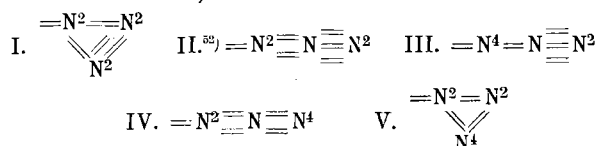
⁴⁷⁾ l. c., p. 130, Anm. 3.

⁴⁸⁾ Zur Klärung dieser Frage würde eine Untersuchung des Kohlenoxyddiäthylacetals beitragen, dessen zweiwertiger Kohlenstoff kaum ein vollzähliges Oktett hat.

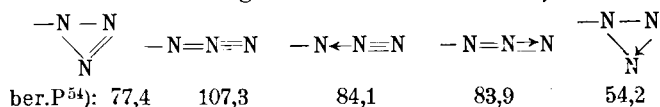
⁴⁹⁾ [16], 265.

⁵⁰⁾ [21].

zur Entscheidung herangezogen. Es kommen fünf Formeln in Betracht⁵¹⁾:



oder in unserer abgekürzten Schreibweise⁵³⁾:

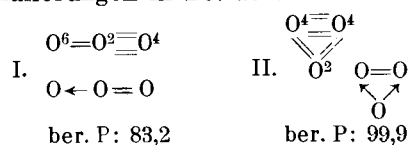


Von der Molrefraktion ist keine Entscheidung zu erwarten, da Äquivalente für derartig aneinandergebundene Stickstoffatome nicht bekannt sind.

Nimmt man dagegen mit H. Lindemann und H. Thiele an, daß die N-N-Doppelbindung (bzw. Dreifachbindung) dasselbe Parachorincrement hat, wie die C-C-Doppelbindung (Dreifachbindung), und daß das Dreiringincrement für Stickstoffatome dasselbe ist wie für Kohlenstoffatome — im Sinne der Sugdenschen Feststellung, daß die Incremente von den Liganden im allgemeinen unabhängig sind —, so lassen sich für sämtliche Formeln die Parachorwerte berechnen. Es ergeben sich die unter den Formeln stehenden Werte⁵⁵⁾.

Die Beobachtung von fünf verschiedenen Estern: 78,1, 77,8, 77,3, 74,8, 78,0 stimmt scharf⁵⁶⁾ mit I überein und verwirft die im berechneten Wert weitabliegenden Formeln II, III, IV, V.

Es wäre in diesem Zusammenhang interessant, den P des Ozons zu bestimmen, für das vornehmlich⁵⁷⁾ zwei Formulierungen in Betracht kommen:



IV.

Zusammenfassende Kritik der Methode.

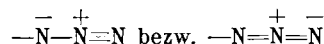
Die Einschränkungen, denen die Methode unterliegt, dürften bereits aus dem Vorstehenden klar geworden sein.

Auffällig ist die verhältnismäßig enge experimentelle Basis, auf der sie sich aufbaut. Die Gültigkeit der grundlegenden Gleichung (4) ist nur an ziemlich wenigen Stoffen geprüft⁵⁸⁾. Ebenso beträgt die Gesamtzahl der gemessenen Parachorwerte nur einen Bruchteil der gemessenen Refraktionen.

⁵¹⁾ Von Lindemann und Thiele sind nur die Formulierungen I mit IV diskutiert worden; Formel V, wegen ihrer Asymmetrie an sich sehr unwahrscheinlich, wird nur der Vollständigkeit halber mitbehandelt.

⁵²⁾ Quinque-kovalenter Stickstoff, den wir nirgendwo kennen.

⁵³⁾ Lindemann und Thiele schreiben III und IV unter Ladungsberechnung folgendermaßen:



⁵⁴⁾ Ohne das Sugdensche Decrement von 1,6 Einheiten.

⁵⁵⁾ Lindemann und Thiele setzen für III und IV außerdem das kleine Sugdensche Decrement für Elektrovalenz (1,6) in Rechnung, das in die obigen Zahlen nicht eingerechnet ist.

⁵⁶⁾ Sogar überraschend scharf, da doch das Increment für den Kohlenstoffdreiring nur aus einer Reihe von recht verschiedenen Werten gemittelt ist.

⁵⁷⁾ Unter Berücksichtigung chemischer Gesichtspunkte: Leichtigkeit des Zerfalls in O₂ und O.

⁵⁸⁾ MacLeod, l. c.; I. E. Verschaffelt und F. de Block, l. c.; Perschke, l. c.

Demgegenüber ist der Geltungsbereich der Methode (anorganische Verbindungen) ebenso erstaunlich, wie die Einfachheit der Regelmäßigkeiten besonders für die Parachorwerte mehrfacher Bindungen.

Man wird also durchaus empfehlen dürfen, die Parachorbestimmung zur Entscheidung von Strukturfragen heranzuziehen und damit auch das Material zur Beurteilung der Methodik zu vermehren.

Schlüsse auf die Elektronenanordnung sollten wohl am besten nur dann gezogen werden, wenn sie unsere Vorstellungen vereinfachen und durch Effekte genügender Größe sicher begründet sind. Besonders aus diesem letztgenannten Grunde sind hier genauere Aussagen über Ladungsverteilung einstweilen abgelehnt worden, ebenso die Annahme von einelektronischen Bindungen in PCl₅ und analogen Fällen.

Jedenfalls geht schon jetzt die Leistungsfähigkeit der noch jungen Methode beträchtlich über das hinaus, was man sich von einer rein empirischen Zuordnung einer physikalischen Eigenschaft und der chemischen Konstitution erwarten dürfte.

Herrn Prof. Dr. L. Ebert bin ich für die Anregung zur Abfassung dieses Referates zu besonderem Dank verpflichtet.

[A. 86.]

Literatur:

1. MacLeod, On a relation between surface tension and density, Trans. Faraday Soc. **19**, 38 [1923].
2. S. Sugden, The influence of the orientation of surface molecules on the surface tension of pure liquids, Journ. chem. Soc. London **125**, 1167 [1924].
3. S. Sugden, A relation between surface tension, density and chemical composition, Journ. chem. Soc. London **125**, 1177 [1924].
4. S. Sugden, I. B. Reed u. H. Wilkins, Polar and nonpolar valencies in saturated compounds (The P. and chem. const. Part I), Journ. chem. Soc. London **127**, 1525 [1925].
5. S. Sugden u. H. Whittaker, Geometrical isomerides (The P. and chem. const. Part II), Journ. chem. Soc. London **127**, 1868 [1925].
6. S. Sugden u. H. Wilkins, Orientation isomerism in aromatic compounds (P. III), Journ. chem. Soc. London **127**, 2517 [1925].
7. S. Sugden u. H. Wilkins, Three-membered and four-membered rings (P. IV), Journ. chem. Soc. London **1927**, 139.
8. S. Sugden, Evidence for the existence of singlet linkages in the pentachlorides of phosphorus and antimony (P. V.), Journ. chem. Soc. London **1927**, 1173.
9. S. Sugden, Molecular volume at absolute zero. Density as a function of temperature, Journ. chem. Soc. London **1927**, 1780.
10. S. Sugden, Zero volumes and chemical composition, Journ. chem. Soc. London **1927**, 1786.
11. F. B. Garner u. S. Sugden, Some cases of supposed ring-chain tautomerism (P. VI), Journ. chem. Soc. London **1927**, 2877.
12. W. Herz, Molrefraktion und Parachor, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **159**, 316 [1927].
13. R. Kuhn u. H. Albrecht, Über die Salzbildung der Nitroparaffine, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1297 [1927].
14. S. S. Bhatnagar u. B. Singh, Tension superficielle de quelques substances organiques à l'état fondu et parachors de Sugden, Journ. Chim. physique **25**, 21 [1928].
15. I. E. Verschaffelt u. F. de Block, Het verband tusschen oppervlaktetension, temperatuur en dichtheid, Wis-en Natuurkundig Tijdschrift, Deel IV, **1928**, 94.
16. A. Freiman u. S. Sugden, Further examples of semipolar double bonds (P. VII), Journ. chem. Soc. London **1928**, 263.
17. S. Sugden, Ring-chain valency tautomerism in phorone derivatives (P. VIII), Journ. chem. Soc. London **1928**, 410.
18. J. J. Etridge u. S. Sugden, Boron compounds (P. IX), Journ. chem. Soc. London **1928**, 989.

19. H. V. Briscoe u. J. B. Peel, The preparation and properties of selenophen and certain halogen derivatives of selenophen, Journ. chem. Soc. London 1928, 1741.

20. J. Vogel, The reduction of some unsaturated cyanoesters... Further evidence for the multiplanar configuration of the cycloheptane ring, Journ. chem. Soc. London 1928, 2010.

21. H. Lindemann u. H. Thiele, Die Konstitution der Stickstoffwasserstoffsäure und ihrer Ester, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1529 [1928].

22. K. W. Hunter u. O. Maass, Investigation of surface tension constants in an homologous series from the point of view of surface orientation, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 153 [1929].

23. H. V. A. Briscoe, J. B. Peel u. P. L. Robinson, Carbon sulphidoselenide, Journ. chem. Soc. London 1929, 56.

24. S. Sugden, Singlet linkages in chelated coordination compounds (P. X), Journ. chem. Soc. London 1929, 316.

25. D. L. Hammick u. L. W. Andrew, The determination of the parachors of substances in solution, Journ. chem. Soc. London 1929, 754.

26. H. V. A. Briscoe, J. B. Peel u. P. L. Robinson, The reactions of the halogens with carbon sulphidoselenide, Journ. chem. Soc. London 1929, 1048.

27. S. Sugden, Zero volumes, parachors and molecular diameters, Journ. chem. Soc. London 1929, 1055.

28. W. J. R. Henley u. S. Sugden, Arsenic and selenium compounds (P. XI), Journ. chem. Soc. London 1929, 1058.

29. S. Sugden u. H. Wilkins, Fused metals and salts (P. XII), Journ. chem. Soc. London 1929, 1291.

30. F. B. Garner u. S. Sugden, Some compounds of titanium and tin (P. XIII), Journ. chem. Soc. London 1929, 1298.

31. H. G. Grimm, Zur Systematik der chemischen Verbindungen vom Standpunkt der Atomforschung, zugleich über einige Aufgaben der Experimentalchemie. Naturwiss. 1929, 557.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Hauptversammlung der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin.

Berlin, 20. Juni 1929.

Vorsitzender: Dr.-Ing. Zell.

Prof. Dr. Ruhemann, Berlin: „Über das thermische Verhalten der Phenole und Basen des Braunkohlenteers“¹⁾.

Einen wesentlichen Bestandteil der Schwelprodukte (bis zu 50%) bilden die Urteerphenole. Votr. will den Urteerphenolen der Braunkohle einen größeren Anwendungsbereich verschaffen. In Gegenwart von Katalysatoren wurde eine Reihe von Mono- und Poly-Oxybenzolen in einer Stickstoff- und Wasserstoffatmosphäre hinsichtlich ihres thermischen Verhaltens untersucht. Die Reduktion von Phenol zu Benzol ist nur unter dem Einfluß sehr empfindlicher Katalysatoren, wie z. B. aktiven Nickels, durchzuführen. Diese Katalysatoren werden aber durch Schwefel leicht vergiftet und sind daher nicht verwendbar. In Gegenwart von Glas, Quarz oder Bimsstein verläuft der Zerfall von Phenol bei 650 bis 850° unter Sprengung des Ringes im Sinne einer Acetylenkondensation. Auch bei Brenzkatechin und Hydrochinon wurde eine Sprengung des Ringes beobachtet, man erhielt hierbei Butadien. Bei Resorcin beobachtete man eine vermehrte Bildung von Butadien, das für die Kautschuksynthese verwendeten Ausgangsstoffes. Auf Grund der Ergebnisse bei der Untersuchung des thermischen Verhaltens der einfachen Phenole begann Votr. dann die Urteerphenole zu untersuchen in der Hoffnung, diese in wertvolle Produkte überführen zu können. Einer quantitativen Untersuchung sind nur die niedrig siedenden Fraktionen der Urteerphenole zugänglich, die sich aus Kresolen und Xylenolen zusammensetzen. Als brauchbare Methoden haben sich erwiesen die Methylierung oder die Kondensation mit Chloressigsäureester. (Die Kondensation mit Chloressigsäure selbst ist hier nicht brauchbar.) Bei den hochsiedenden Fraktionen versagten auch diese Methoden. Einen Einblick in jene kann man nur durch Spaltung mit Hilfe von Katalysatoren gewinnen, ein Weg, der jetzt beschritten wird. Die Trennung des Homologengemisches der im Braunkohlenteer enthaltenen Basen erfordert mühevollen Abscheidungen über die Pikrate oder Chloride. Bei dem thermischen Zerfall des Pyridins bei 850° wurden 6 bis 8% Blausäure erhalten. Gefahren bei der Crackung des Schwelteers sind zu erwarten, wenn die Apparatur nicht sehr dicht ist und nicht für Absorption der Blausäure gesorgt wird. Mit steigender Temperatur tritt in immer höherem Maße Ringspaltung in Erscheinung. Bei 900° haben wir vollkommene Sprengung des Rings unter Bildung gasförmiger Spaltstücke. Unter den basischen Kondensationsprodukten wurden zwei bisher unbekannte Di-pyridine gefunden und ein Monomethyldipyridin. —

Prof. Dr. Fritz Frank, Berlin: „Technische und wirtschaftliche Ausblicke der Braunkohlenauswertung“²⁾.

Die Braunkohle, die bisher zu etwa 35% der heimischen Elektroindustrie dient und nur zum kleinen Teil der

chemischen Verarbeitung durch Verschwelung, durch Gewinnung des Montanwachses, und neuerdings durch Hydrierung zugeführt wird, bedarf dringend für ihre zukünftige Auswertung eines weiteren Betätigungsfeldes. Drei Wege kommen hier in Betracht: die Kupplung von chemischer Wirtschaft mit Großheiz-, das sind in der Hauptsache Elektro-Anlagen; zweitens die direkte Umwandlung von Kohle in Treibstoffe; drittens Gasherstellung für Stadt und Industrie.

Auf dem Gasgebiet sind die Nebenprodukte, die in Form von Teer und Betriebsstoffen entstehen, ebenso wichtig wie bei der weiteren wohl in Aussicht stehenden Verarbeitung der Gase auf ihre Zerlegungsprodukte.

Für das Elektrogebiet, auf dem die eingebaute Kilowattstunde, je nach den örtlichen Verhältnissen, zwischen 280 und 360 Mk. und unter Umständen über 400 Mk. schwankt, würde bei einem Teergehalt von 10% in der Rohkohle der Preis der Kilowattstunde sich nach dem heutigen Stand der Erfahrung wohl sicher auf 1 Pf. Selbstkostenpreis herabsetzen lassen.

Für die Auswertung der Teerprodukte ist die Marktlage beschränkt. Die Teerauswertung, wenn sie nicht im eigenen Werk geschieht, ruht in sehr wenigen Händen, die nicht allzuviel Rücksicht auf die Teererzeuger zu nehmen pflegen. Gelingt es, einfachere Selbstverarbeitungen durchzuführen, als es die heutigen sind, so wird die Frage ein anderes Gesicht bekommen, und auch die ganze Schweltechnik wird — und dies liegt sehr im heimischen Wirtschaftsinteresse — neue, starke Anregungen erhalten. Die Wege zu solchen Auswertungen sind offen. Die Verfahren von Bergius, der I.G.-Farbenindustrie und andere aussichtsreiche Verfahren werden um die Vorherrschaft auf dem Wirtschaftsgebiet zu kämpfen haben. Es wird besonders darauf hingewiesen, daß die Teerverarbeitung heute nicht mehr unbegrenzte Absatzmöglichkeiten hat, besonders in dem jetzt noch wertvollsten Teerinhaltstoff, dem Paraffin.

Unmittelbar verbunden mit der Kupplung von Großheizwerk mit chemischer Verarbeitung der Rohkohle ist das zweite Gebiet, das der Herstellung von Treibstoffen. Ob der direkte Weg, den Bergius, I.G., Spilker und andere betreten haben, der gangbarste bleibt, ist noch fraglich. Vielleicht ist die Entwicklung der Groß-Schweltechnik mit der Zwischenzeugung der Teere eine weit wichtigere Frage als die der direkten Überführung der Kohle in Treibstoffe.

Auch dem Gebiet der Tieftemperaturteere möchte Votr. nur in Verbindung mit einer nennenswert verbesserten Aufarbeitung für die Teere zukünftige wirtschaftliche Bedeutung zusprechen.

Groß ist das Gebiet der Verwertung der Braunkohle als Ausgangsmaterial für die Gasherstellung. Die Braunkohle ist durchaus in der Lage, ein dem Steinkohlengas entsprechendes Gebrauchsgas zu liefern. Die Ausbeuten, berechnet auf Trockenkohle, sind quantitativ bei Steinkohle und Braunkohle gleich. Interessant ist ein Vergleich der Kosten der Anlagen für Gas aus Steinkohle und aus Braunkohle. Die Gewinnung von Gas aus Braunkohle vollzieht sich in etwa der halben Zeit wie die aus Steinkohle in der gleichen Apparatur. Hierdurch wird der Kapitaleinsatz, der für die Gasfabrik immerhin an 115 Mk. je Jahrestonne verarbeiteter Steinkohle (heutige Gas-

¹⁾ Vgl. auch Hagemann, Ztschr. angew. Chem. 42, 355 u. 503 [1929]. ²⁾ Vgl. auch Ebenda 42, 773 [1929].