

Wissenschaftliche Arbeiten, Carl Duisberg von Mitarbeitern, Freunden und Verehrern gewidmet

Über organische Doppelbindungen.

Von ARTHUR VON WEINBERG,

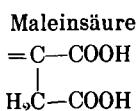
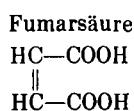
(Eingeg. 6. August 1931.)

Die nachstehende historische Skizze stelle ich zur Verfügung in Gedanken an die schöne Zeit, als Carl Duisberg und ich zugleich in München studierten, und an die gemeinsam erlebten Fortschritte der Wissenschaft.

Über die Natur der Doppelbindungen in organischen Körpern, vor allem der C=C- und C=O-Bindungen ist viel geforscht und viel theoretisiert worden. Es liegt hier ein Problem vor, dessen Bedeutung von vielen Physikern und Chemikern noch nicht genügend gewürdigt wird. Handelt es sich doch dabei nicht nur um ein Kapitel der Konstitutionschemie, sondern um eine Erscheinung von universeller Bedeutung. Es gibt keinen natürlichen oder künstlichen organischen Farbstoff, dessen Wirkung nicht auf Gegenwart von Doppelbindungen beruht. Ihre Existenz ist mithin die Grundlage einer unserer bedeutendsten Industrien. Aber diese Bedeutung tritt weit zurück gegenüber der Tatsache, daß die Energie des Lebens von Pflanzen und Tieren auf der Wirkung von Doppelbindungen beruht. Ich denke dabei nicht nur an den Sauerstoff O=O, sondern an den Aufbau des Chlorophylls und des Hämins. Würde man von den vielen Doppelbindungen, welche diese Moleküle enthalten, auch nur eine hydrieren, so würden sie ihrem Zweck nicht mehr dienen können. Auch der Aufbau der Kohlehydrate von Zucker, Stärke, Cellulose beruht auf der Verkettung von C=O-Gruppen. Ich erinnere ferner an die Funktion von Vitaminen und Hormonen, wie die Carotine oder das bestrahlte Ergosterin, von denen wir heute schon wissen, daß sie ihre Wirkung Doppelbindungen verdanken. Im Hinblick auf diese und viele andere Tatsachen darf man sagen, daß die Doppelbindungen in organischen Stoffen ein fundamentales Mittel sind, dessen sich die Natur bedient, um dem Leben die notwendige Energie zuzuführen.

Schon mit dem Beginn meiner Studienjahre bin ich den Problemen der Doppelbindungen begegnet, und da ich die Entwicklung der Theorien dieser Erscheinung während mehr als 50 Jahren dauernd verfolgt habe, wird es hoffentlich nicht falsch ausgelegt werden, wenn ich meinen Ausführungen eine persönliche Note gebe.

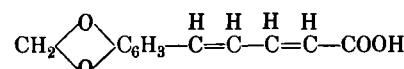
Als ich 1877 zu Fittig nach Straßburg kam, drehten sich dort die chemischen Erörterungen um Fragen, die mit der Konstitution der ungesättigten Säuren in Zusammenhang standen. Fittig verteidigte mit guten Gründen die These, daß die Isomerie von Fumarsäure und Maleinsäure durch folgende Formeln auszudrücken sei:



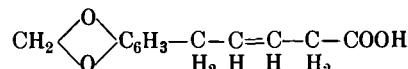
Schon war damals zwar van 't Hoff's Tetraedertheorie in Holland veröffentlicht, wurde aber kaum beachtet. Erst als 1878 eine deutsche Übersetzung er-

schien war, und Wislicenus die Theorie wesentlich erweitert hatte, siegte die Vorstellung, daß bei der Doppelbindung C=C 2 Tetraedervalenzen starr miteinander verbunden seien. Legte man 2 Tetraeder dementsprechend mit einer Kante zusammen, dann führte das Modell bekanntlich zu einer anschaulichen Lösung des Problems der Doppelbindung und Stereoisomerie. Trotz des großen experimentellen Erfolgs und der einleuchtenden Begründung der Theorie konnte sie jedoch nicht voll befriedigen. Der wesentliche Charakter der ungesättigten Verbindungen, die Additionsfähigkeit, war damit nicht erklärt, ebensowenig die leichten Übergänge von Stereoisomeren ineinander. Zum Beispiel geht Maleinsäure, die man einige Grad über ihren Schmelzpunkt von 130° erhitzt, in Fumarsäure und diese am Licht nach kurzer Zeit in Maleinsäure über. Dazu kamen merkwürdige Wanderungen von Doppelbindungen, wie bei der Hydropiperinsäure, auf die wir noch zu sprechen kommen. Alles das widersprach der Theorie der starren Bindung.

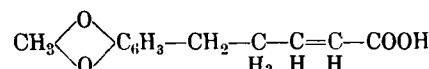
Ich ging dann 1880 zu Bäeyer nach München. Mit großem Eifer studierte man damals eine heute fast vergessene umfangreiche Annalenarbeit von Lossen über die „Verteilung der Atome in der Molekel“, in der die verschiedenen Ideen über Doppelbindungen erörtert wurden. In München standen die Arbeiten über Körper mit Doppelbindungen wie Zimtsäure und ihre Derivate, Oxindol und Isatin im Mittelpunkt des Interesses. Der Zufall wollte es, daß ich die Aufgabe erhielt, zu untersuchen, ob im Carbostyrol die Atomgruppierung $\begin{array}{c} | \\ -\text{NH}-\text{C}=\text{O} \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{N}=\text{C}-\text{OH} \end{array}$ vorliege. Es ergab sich, daß man durch Einführung von Methylgruppen je nach den Versuchsbedingungen $\begin{array}{c} | \\ -\text{NCH}_3-\text{C}=\text{C} \end{array}$ oder $\begin{array}{c} | \\ -\text{N}=\text{C}-\text{OCH}_3 \end{array}$ erhalten kann, daß mithin die Doppelbindung beweglich ist. Das war für benachbarte C=C-Bindungen bereits bekannt. Fittig hatte nachgewiesen, daß die Piperinsäure



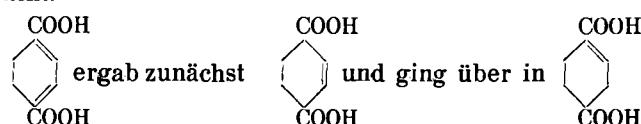
durch Hydrierung in die Dihydrosäure



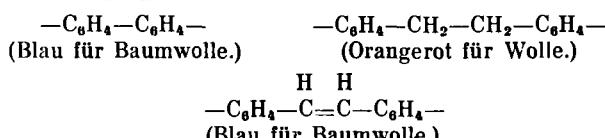
übergeht, und meinte zunächst, daß eine Umlagerung zu einer beständigeren Form stattgefunden haben müsse, denn die Doppelbindung erschien an einer Stelle, wo vorher die einfache Bindung angenommen war. Aber diese Säure verwandelte sich in alkalischer Lösung allmählich in die isomere Dihydrosäure



Ein ganz analoges Auftreten einer scheinbar neuen Doppelbindung und einer Wanderung hat dann B a e y e r bei der Hydrierung der $\Delta 1.3$ Dihydropthalsäure gemacht.



Solche Erscheinungen der Umlagerung von Doppelbindungen verschiedener Art hatten mich damals zu der Ansicht geführt, daß die von K e k u l é mit bewundernswertter Intuition aufgestellte Schwingungstheorie der Kohlenstoffvalenzen im Benzolkern eine weit über das begrenzte aromatische Gebiet hinausgehende Wahrheit enthalten müsse. In dieser Auffassung wurde ich bestärkt, als ich mich mit den Problemen der Farbstoffchemie zu befassen hatte. Die W i t t s c h e Theorie der Chromophore und Auxochrome erschien mir bald völlig ungenügend. Stets waren es Häufungen von Doppelbindungen, die eine Absorption von Teilen des Sonnenspektrums bewirkten und so die Erscheinung der Farbe für unsere Empfindung hervorriefen. Von den unzähligen Tatsachen der Farbenchemie möchte ich nur zur Illustration des Gesagten ein Beispiel anführen. — Es hatte sich gezeigt, daß Tetrazodiphenyl mit Naphtholdisulfosäure R kombiniert einen blauen Baumwollfarbstoff liefert. Verwendet man statt des Tetrazodiphenyls das Tetrazodiphenyläthan, so erhielt man einen ganz andersartigen orangeroten Wollfarbstoff. Wenn nun aber die Äthangruppe in die Äthylengruppe verwandelt und Tetrazostilben verwendet wurde, entstand wieder ein Baumwollblau.



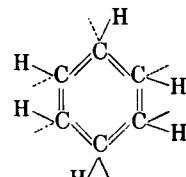
Noch evidenter trat die farberzeugende Wirkung der Doppelbindungen hervor, als man die Unvollkommenheit des menschlichen Auges ausschaltete und bei scheinbar farblosen Körpern mit Doppelbindungen die ultravioletten und ultraroten Absorptionen mit Hilfe photographischer und photometrischer Messungen feststellte; Beobachtungen, die Hartley schon 1879 begonnen hat.

Ich kann hier nicht die Fülle der Tatsachen schildern, die zur Erkenntnis wichtiger Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe führte, und beschränke mich darauf, zu bemerken, daß die Beeinflussung der Lichtschwingung durch bestimmte Bindungsarten der Moleküle zu dem unabweislichen Schluß führte, daß diese Bindungen selbst mit intramolekularen Schwingungsvorgängen zusammenhängen müßten.

In 15 Jahren meiner Tätigkeit auf dem Farbstoffgebiet war diese Idee gereift und quantitativ verfolgt worden, so daß ich daran dachte, sie den Fachgenossen vorzulegen. Da trat im Jahre 1899 Thiele mit einer neuen Theorie hervor. Er versuchte, die Eigenart der Doppelbindungen, auch die Existenz sogenannter Partialvalenzen zu erklären. Jedem C-Atom einer Doppelbindung schrieb er außer den 4 Valenzverbindungen noch einen freien Affinitätsrest zu und führte dementsprechend für Äthylen die Formel $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ein. Schon

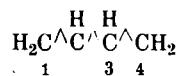
bei Butadien kam er mit diesem Modell nicht mehr aus, da es keine Erklärung für die Bromaddition gab, die an den beiden äußeren C-Atomen stattfindet. Thiele stellte daher die weitere Hypothese auf, daß benachbarte Partialvalenzen sich gegenseitig binden könnten,

und er schrieb Butadien in diesem Sinne $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Dem Bogen wurde die Bezeichnung inaktive Doppelbindung beigelegt. Für Benzol benötigte er eine weitere Hypothese, wonach in diesem Ring jedes C-Atom 6 Valenzwirkungen äußert. Die Formel



sollte zugleich die Symmetrie und Additionsfähigkeit des Benzols ausdrücken. — Diese geistreiche Arbeitshypothese Thieles fand so großen Beifall, daß jeder Versuch, den ich machte, gesprächsweise auf andere Erklärungsmöglichkeiten hinzuweisen, vergeblich blieb. Es wurde mir dabei meist erwidert, mit den Partialvalenzen sei ja jetzt alles geklärt und es bestehe kein Bedürfnis mehr nach neuen Theorien. — Das nun folgende Jahrzehnt fügte zu den verschiedenen Hypothesen Thieles noch weitere hinzu, und als 1911 Kauffmann den damaligen Stand der Theorie in seinem Werke über die Valenzlehre zusammenfaßte, gab er für den Benzolkern ein phantastisches Bild, in dem je 2 C-Atome durch je neun gebogene Valenzlinien verbunden waren¹⁾). Dazu wurde wörtlich bemerkt: „Man hat nur nötig, der einen oder anderen Valenzlinie stärkeren Nachdruck zu verleihen und es entspringt von ganz allein die Claußsche, Kekulésche oder Dewarsche Formel.“ — Damit hatte sich, so schien es mir, die Thielesche Theorie, die so vielen Anregungen gegeben hatte, doch schließlich totgelaufen, und ich wagte, wieder auf jene älteren Notizen zurückzugreifen und sie gelegentlich Kollegen vorzulegen. Besonders wichtig war mir das Urteil von Paul Ehrlich, der nicht auf Schulmeinungen festgelegt war und ein, ich möchte fast sagen, instinktives Gefühl für chemische Fragen hatte. Auf seine Veranlassung habe ich 1912 die Notizen zusammengestellt, die dann im Januar 1914 unter dem Titel Kinetische Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen im Druck erschienen. Im Vorwort wies ich auf die Entstehungsgeschichte hin. Der Grundgedanke, den ich dann später nach Kriegsende in mehreren Abhandlungen²⁾ in den Berichten in übersichtlicher Form darzulegen versuchte, war folgender:

Während in gesättigten aliphatischen Verbindungen die Atome nur eine rotierende Bewegung, und Schwingungen nur in der Richtung der geraden Linie der Atombindung ausführen, tritt im Falle einer Doppelbindung eine für diese charakteristische Schwingung senkrecht zur verbindenden Achse der Atome hinzu. Um diese senkrechte Abweichung von der Geraden symbolisch wiederzugeben, schlug ich vor, die Doppelbindung statt $C=C$ lieber $C^{\wedge}C$ zu schreiben. Für benachbarte Doppelbindungen ergab sich daraus folgendes: Wenn von 4 C-Atomen die Atome der Gruppen 1 und 2 und die Atome der Gruppen 3 und 4 gegeneinander und zugleich senkrecht zur Molekülachse schwingen, so ergibt sich hieraus von selbst eine Schwingung gleicher Art zwischen den Atomen 2 und 3, und ich schlug daher vor, Butadien symbolisch



¹⁾ Die Valenzlehre, S. 342.

²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 1919, 928, 1501; 1920, 1347, 1350, 1519; 1921, 2171; 1922, 463.

zu schreiben. Mit dieser Hypothese waren alle chemischen und besonders auch die physikalischen Beobachtungen an einfachen und konjugierten Doppelbindungen vereinbar. Additionen an 1 und 4, das Auftreten einer Doppelbindung zwischen 2 und 3 wären selbstverständliche Erscheinungen. Es ergab sich ungezwungen eine völlig symmetrische Benzolformel. Chinon, dem man den Chinolkern zuschrieb, wurde wieder eine aromatische Verbindung usw. Auch die physikalischen Tatsachen standen damit in Einklang. Kam bei der Doppelbindung eine besondere räumliche Schwingung hinzu, so müßte sich dies in den energetischen Verhältnissen und in den Molekularrefraktionen bemerklich machen. Die Berechnung der Verbrennungswärmen bestätigte dies in allen Einzelheiten und ebenso waren die bekannten Inkremente und Exaltationen der Molekularrefraktionen von Körpern mit einfachen und gehäuften Doppelbindungen in Übereinstimmung mit der Vorstellung der perpendikularen Komponente der Kernschwingungen. Schließlich ließen sich auch die Absorptionsspektren durch die Theorie qualitativ richtig interpretieren.

Zu dieser Zeit vollzog sich nun eine völlige Umwälzung des Atombegriffs. Die Idee des ewig gefesteten Daseins der Atome wich der Vorstellung ewiger Bewegung. Bohr hatte (1913) im Philosophical Magazine seine klassische Abhandlung „On the constitution of Atoms and Molecules“ veröffentlicht. Gestützt auf Planck's Quantentheorie, hatte er mit Hilfe des Coulomb'schen Gesetzes und der gewöhnlichen Mechanik die bekannte Atomtheorie der Zentralkerne und der Elektronenbahnen entwickelt, eine Idee, deren Richtigkeit dadurch überzeugend dargelegt war, daß sie zu den beobachteten Linienspektren führte. Dem Bild, das Bohr von den Molekülen entwarf, fehlte jedoch die sichere Unterlage. Er stellte sich vor, daß ein Molekül gebildet wird, wenn je zwei Valenzelektronen um die Verbindungsline zweier Kerne kreisen. Die Bohrsche Atomtheorie wurde mit so großem Erfolg durchgearbeitet und erweitert, daß schon 1919 Sommerfeld die erste Auflage seines grundlegenden Buches „Atombau und Spektrallinien“ veröffentlichten konnte. Von Molekülbau war darin allerdings wenig, von Doppelbindungen gar nichts enthalten. Aber bald versuchte die Forschung, die chemische Valenztheorie mit dem Bohrschen Modell in Einklang zu bringen und die Bindungsvorgänge der Moleküle auf die Elektronenbahnen und Elektronenschalen zu gründen. Einen besonders wertvollen Fortschritt in dieser Richtung brachte die sogenannte Oktetttheorie von Lewis. Sie besagte im wesentlichen, daß eine Tendenz der Atome zur Vervollständigung der äußeren Elektronenschalen auf acht Elektronen vorhanden sei und daß bei chemisch gebundenen Atomen je zwei Elektronen ihrer Außenschale eine gemeinsame Gruppe bilden. Sind zwei Atome doppelt miteinander verbunden, so bedeutet dies, daß ihren Außenschalen je ein Elektron fehlt, daß sie also Septettschalen besitzen. Man drückte dies symbolisch mit den Elektronenformeln aus:

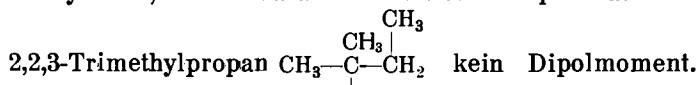


Entsprechend hatten dann die C-Atome des Acetylen Quintettschalen. Besonders bequem ist diese Schreibweise nicht, sie fand daher wenig Anklang, und daran würde sich auch nichts ändern, wenn man Madelungs

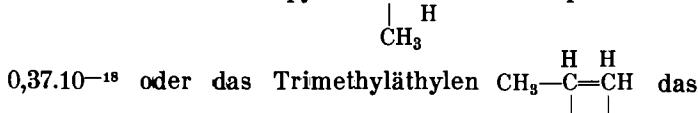
Anregung folgen wollte, der vorschlägt³⁾, die Punkte fortzulassen und Septettatome blau, Quintettatome rot usw. zu schreiben. Besonders ist meines Erachtens davor zu warnen, diese Theorie noch mit Zusatzhypthesen erweitern zu wollen, wie z. B. mit der Hypothese, daß die zwei Valenzelektronen einer einfachen Bindung durch eine im Molekül verhandene Doppelbindung angezogen und dann beide mehr nach der einen Seite verschoben würden, womit man dann chemische Reaktivität erklären möchte. Man darf wohl heute sagen, daß die Theorie nicht zu neuen Erkenntnissen geführt hat und daß sie durch die Theorie der Rotation von Valenzelektronen, dem sogenannten Elektronenspin, durch die Wellenmechanik und die darauf gegründeten Vorstellungen über homöopolare Bindungen überholt ist.

Zu dieser tiefer gehenden Erkenntnis haben die Forschungen auf dem Gebiete der Polarität der Moleküle, der Raman-Spektren und der Bandenspektren wesentlich beigetragen. Gemeinsam ist diesen neuen Gebieten die Erkenntnis, daß nicht, wie man früher meinte, nur die Elektronenhülle das Verhalten von Atomen und Molekülen bestimmt, sondern daß den Bewegungen der Kerne eine weitgehende Bedeutung zukommt.

Die Dipolforschung hat ergeben, daß Äthan kein Moment hat. Substitutionen, auch asymmetrische durch Methyl usw., ändern daran nichts. Zum Beispiel hat auch



Anders beim Äthylen. Es hat selbst kein Dipolmoment. Wohl aber hat das Propylen $\text{HC}=\text{CH}$ das Dipolmoment



Dipolmoment $0,47 \cdot 10^{-18}$. — Der gleiche Unterschied besteht zwischen dem ausgeglichenen Benzolkern und dem gestörten Kern des Toluols. Aus diesem Einfluß asymmetrischer Substitutionen durch Methyl auf die Polarität der Moleküle mit Doppelbindungen im Gegensatz zu Molekülen mit einfachen Bindungen läßt sich schließen, daß die Doppelbindung nicht starr sein kann, sondern daß mit der Doppelbindung intramolekulare Gleichgewichtszustände verbunden sein müssen, die durch einseitige Belastungen verschoben werden. Diese Auffassung wurde endgültig bewiesen durch die Raman-Spektren⁴⁾.

Bekanntlich beruht die Erscheinung dieser Spektren auf Veränderungen der Frequenzen eingestrahlten Lichts durch schwingende Kerne der Atome im Molekül. Man besitzt durch sie ein Mittel, um die Art der Kernschwingungen, unabhängig von der Elektronenhülle festzustellen. Es lassen sich auf diesem Wege genaue Aussagen machen über Frequenzen und Richtungen von Kernschwingungen im Molekülverband, und wir erhalten so zum ersten Male sicheren Aufschluß über diese Vorgänge. Ein besonders großes Beobachtungsmaterial liegt für organische Körper vor. Es ergeben sich aus der Untersuchung sehr zahlreicher Körper folgende Zahlen für die Veränderung der Schwingungszahl $\Delta\nu$ (in cm^{-1}), d. h. für die Verschiebung der Spektrallinie irgendeines monochromatischen Lichtstrahls:

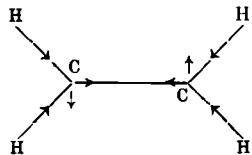
³⁾ Ztschr. Elektrochem. 1931, 207.

⁴⁾ Vgl. Kornfeld, Ztschr. angew. Chem. 43, 393 [1930]. Dadien, ebenda 43, 800 [1930], sowie den zusammenfassenden Bericht von Kohlrausch, Physikal. Ztschr. 1931, 400, dem die nachfolgenden Schwingungszahlen entnommen sind.

—C—C— im Äthan	990
—C—O— in Alkoholen	1034
—C=C— im Äthylen	1630
—C=O in Aldehyden, Ketonen usw.	1722
O=O	1552
—C≡C— in Acetylen	2159
N≡N	2329
Kohlenoxyd	2155

Man erkennt hieraus, daß wesentliche Unterschiede zwischen einfachen Bindungen und mehrfachen Bindungen vorhanden und daß deutlich drei Gruppen voneinander zu unterscheiden sind. Offen blieb dabei zunächst die Frage, ob nur die Frequenzen der Schwingungen oder ob auch die Art der Schwingungen die Unterschiede verursacht.

Untersuchungen von Mecke⁵⁾, von Badger und anderen Forschern haben nun ergeben, daß die Schwingungen bei einfachen Bindungen in der Richtung der Verbindungslinie der Atome erfolgen, sie wurden als Valenzschwingungen bezeichnet. Bei den Doppelbindungen treten Schwingungen senkrecht zur Verbindungslinie hinzu, die Mecke treffend Deformationsschwingungen genannt hat. Für eine Phase der Schwingungen im Äthylenmolekül hat Mecke die folgende Zeichnung⁶⁾ gegeben:



Die Pfeile bedeuten die Schwingungsrichtungen. Dies Bild stimmt überein mit einer Zeichnung der Schwingungen in Molekülen mit Doppelbindungen, die ich 1919 in den Berichten veröffentlicht habe. Ich führte damals für Äthylen, Butadien usw. aus: „Die Kerne bewegen sich gleichmäßig über und unter die Ebene und nähern sich zugleich einander, um sich dann infolge wachsender Abstoßung wieder voneinander zu entfernen.“ Daß Mecke diese Abhandlung nicht gekannt hat, ist sicher. Was damals Vermutung war, ist heute erwiesen.

Aus den Schwingungszahlen der Raman-Spektren der verschiedenen Bindungsarten lassen sich ferner Schlüsse auf die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte und damit auf die Festigkeit der Bindungen ziehen. Doch steht uns heute für die Bestimmung dieser für die Chemie so wichtigen Größen ein weit besserer Weg in der Beobachtung und Interpretation der Bandenspektren zur Verfügung. Seit Franklin 1926 die Dissoziationsenergie des Jodmoleküls aus der Grenze der Bandenserien richtig berechnet hat, ist durch ein umfangreiches Studium der Bandenspektren die intramolekulare Bewegung vieler Moleküle klargestellt und ihre Dissoziationsenergie berechnet worden. Henri und viele andere Forscher haben die organischen Moleküle untersucht. Hierbei ergaben sich bereits wichtige Resultate, aber noch ist auf diesem Gebiete viel Arbeit zu leisten. Versuche, zu einer Vorstellung über die Größe der bindenden Kräfte in organischen Verbindungen zu gelangen, waren schon früher gemacht worden. Zum ersten Male hatte ich 1919 über die Möglichkeit einer Berechnung berichtet und eine Reihe von Dissoziationsenergien in einer Tabelle 1920 zusammengestellt⁷⁾. Ich ging dabei von der Idee aus, daß bei der Verbrennung organischer Substanzen zu CO_2 und H_2O die Bindungen zwischen den Atomen gelöst

werden, und daß es möglich sein müsse, sich durch Vergleiche über die Größe dieser zu leistenden Trennungsarbeit ein Bild zu machen. Für die Lösung der C—C-Bindung im Diamant ergab sich dabei überraschenderweise die gleiche Größe wie bei der C—C-Spaltung aliphatischer Körper, und ich schloß daraus auf die Identität der C—C-Bindungen in so verschiedenen Körpern wie Diamant und z. B. Äthan, ein Ergebnis, das später auf anderem Wege bestätigt worden ist. Für die Doppelbindung C=C ergaben sich jedoch andere Zahlen. Wenn es richtig war, daß Doppelbindungen durch eine besondere Schwingungsenergie der Atomkerne charakterisiert waren, so mußte der Aufwand an Arbeit bei der Spaltung durch die vorhandene intramolekulare Energie erleichtert werden. Tatsächlich ergeben sich folgende Größen in kcal, für

$$\text{C—C} \quad 108^8) \quad \text{C=C} \quad 184,7 \quad \text{C≡C} \quad 260,7$$

also für C=C 31,1 kcal weniger als zwei C—C; für C≡C 63,3 kcal weniger als drei C—C entsprochen hätte. Aus der Tatsache, daß sich diese Differenzen wie 1:2 verhalten, läßt sich schließen, daß bei C=C und C≡C eine Bindung normal ist, die anderen in gleicher Weise verändert sind.

Wie vorhin dargelegt wurde, liefern die Raman-Spektren der verschiedenen Kohlenstoffbindungen einen Anhalt für die Bindungskraft, die den Schwingungszahlen annähernd proportional sein müßte. Diese sind 990:1630:2159 und stehen im Verhältnis von 1:1,64:2,18. Die Dissoziationsarbeiten stehen im Verhältnis von 1:1,7:2,4.

Für die Trennung von O=O waren 118,6 kcal berechnet worden. Aus den Bandenspektren und neuerdings aus thermischen Versuchen haben sich nunmehr übereinstimmend etwa 118 kcal¹⁰⁾ ergeben. Auch die Berechnung der Trennungsarbeit für die C—H-Bindung, Stickstoff, Kohlenoxyd usw. hatte zu Zahlen von der Größenordnung geführt, die nach spektroskopischen Beobachtungen wahrscheinlich ist. Man darf daher wohl sagen, daß jener erste Versuch zur Bestimmung solcher Energien und die Hypothese, die den Berechnungen zugrunde lag, die Kritik nicht verdienten, die Fajans damals daran geübt hat. Die überraschend genaue Übereinstimmung einzelner Zahlen mag Zufall sein. Besondere Beachtung verdient das Kohlenoxyd, da es nicht nur Repräsentant einer Doppelbindung, sondern auch der Körper mit scheinbar zweiwertigem C ist. Wie sich aus den Raman-Spektren ergab, liegt seine Kernschwingungszahl 2155 nahe an der einer C≡C-Gruppe und der von C≡N 2172. Auch aus der chemischen Systematik, die wir Grimm¹¹⁾ verdanken, läßt sich ableiten, daß das Kohlenoxyd, das dem N≡N physikalisch sehr nahesteht, in die Gruppe der dreifachen Bindungen gehört. Dafür spricht auch die gleiche Größenordnung der Dissoziationsenergien. Manche Forscher (z. B. auch Kolarus¹²⁾) schreiben Kohlenoxyd daher C≡O. Das ist für den Valenzchemiker nicht verständlich, aber das Symbol soll auch nur ausdrücken, daß das Kohlen-

⁵⁾ Die Zahlen sind auf Grund von neueren experimentellen Unterlagen umgerechnet. Aus spektroskopischen Daten hat Mecke für C—C 110—115 kcal berechnet, Ztschr. Elektrochem. 1930, 595.

⁶⁾ Kondratjew 118 kcal, Ztschr. physikal. Chem. (B) 7, 70 [1930]. Frerichs 117,3 kcal, Physical. Rev. 36, 398 [1930]. Herzberg 117,3 kcal, Ztschr. physikal. Chem. (B) 10, 189 [1930]. E. Jenckel 120 kcal, ebenda (A), 155, 100 [1931].

⁷⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 43, 513 [1930].

⁸⁾ Ztschr. Physik 1930, 183.

⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 1919, 935.

¹⁰⁾ Ebenda, 1920, 1528.

¹¹⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 42, 367 [1929].

oxyd sicher nicht zwei freie Valenzen hat, ein Ergebnis, das völlig mit dem Resultat meiner Berechnung von 1920 übereinstimmt¹²). Ich behauptete damals wörtlich: „daß bei Verbrennung von Kohlenoxyd die zwei sog. freien Valenzen nicht frei sind, sondern unter Aufwand der Arbeit 88 kcal losgelöst werden müssen.“ Ein Ergebnis, das nun aus ganz anderer Überlegung und Berechnungen neuerdings hergeleitet worden ist.

Während die Ramanspektren und Bandenspektren uns ein Bild der Kernbewegungen geben, liefern uns die Aufnahmen der Röntgeninterferenzen bekanntlich Unterlagen zur Bestimmung der mittleren Lage der Atome zueinander. Die Röntgenanalyse bestätigte, daß im Diamant und in aliphatischen C—C-Bindungen die Abstände von je zwei C-Atomen die gleichen 1,5 Å sind. Für Äthylenbindungen ist der Abstand kleiner und nur ungefähr 1,4 Å gefunden worden. Auf anderem Wege, aus Bandenspektren, hat Mecke kürzlich den Abstand der beiden C-Atome in Acetylen mit etwa 1,2 Å berechnet¹³). Es versteht sich, daß die lange Exponierungszeit beanspruchenden Röntgenspektren nur einen Mittelwert des Orts der sehr rasch schwingenden Kerne geben. Es erscheint zunächst auffallend, daß die mehrfach gebundenen Atome enger zusammenstehen als die einfach gebundenen, während doch alle Beobachtungen ergeben haben, daß das Molekularvolumen und die Molekularrefraktionen durch die Gegenwart von Doppelbindungen, besonders von konjugierten Doppelbindungen und mehr noch von dreifachen Bindungen vergrößert werden. Man muß sich aber vergegenwärtigen, daß die Elektronenhüllen durch die Kernschwingungen ebenfalls in Schwingungen versetzt werden müssen, und da von den Elektronenhüllen das Volumen und die Refraktionen abhängen, ist es verständlich, daß diese zunehmen. Es ist daher auch Meckes Ausdruck Deformations-schwingung für die besondere Art der Kernbewegung der Doppelbindung gut gewählt.

¹²) Ber. Dtsch. chem. Ges. 1920, 1352.

¹³) Ztschr. physikal. Chem. 1930, 151.

Unsere Vorstellung von den tieferen Ursachen der homöopolaren Molekülbildung ist bekanntlich in den letzten Jahren eine andere geworden. Wie Heitler und London zuerst gezeigt haben, kommen diese Bindungen durch quantenmechanische Austauscheffekte von Schwingungen zustande. Man kann sich ein grobes Bild dieses Effekts machen, wenn man an die Schwingungen denkt, wie sie etwa bei zwei lose gekoppelten Pendeln gleicher Masse und Frequenz nach der klassischen Mechanik auftreten. Vor kurzem hat E. Hückel¹⁴) eine Arbeit über die Anwendung der Wellenmechanik auf die Doppelbindungen C=C, C=O und O=O veröffentlicht. Er gelangt zu dem Ergebnis, daß in diesen eine Bindung als normale Spinvalenzbindung anzusehen ist, während die zweite Bindung von anderer Art sein müsse. Auch über die quantentheoretische Behandlung der Benzolbindungen liegt eine interessante Arbeit von E. Hückel vor¹⁵). Ich kann hier nicht näher auf dies neue, noch in den Anfängen stehende Gebiet eingehen. Aber zweifellos liegt die Zukunft der Erforschung der Natur aller Bindungen auf diesem Wege.

Das sind in großen Zügen die Phasen, die unsere Vorstellungen über Doppelbindungen im Laufe von 50 Jahren durchgemacht haben. Nochmals muß ich um Verzeihung bitten, daß ich den Gegenstand mehr in Form eines persönlichen Erlebnisses als eines Referats vorgetragen habe. — Für die Zukunft ist die Physik berufen, unsere starren chemischen Bilder lebendig zu machen. Sobald die Physiker die mystische Periode überwunden haben, in der sie heute befangen sind, werden sie die Führung in der Chemie erlangen und uns zeigen, was eine Doppelbindung tatsächlich ist. Als sicheres Ergebnis kann aber heute schon gelten, daß die organischen Doppelbindungen mit besonderen Kernschwingungen verbunden sind. Die Chemiker werden nicht umhin können, diese Tatsache zu berücksichtigen.

[A. 135.]

¹⁴) Ztschr. physikal. Chem. 1930 (60), 423.

¹⁵) Ebenda 1931, (70), 204.

Die Rationalisierung der Laboratoriumsarbeit.

Von Dr. ROBERT EMANUEL SCHMIDT, Wuppertal-Elberfeld.

(Eingeg. 11. August 1931.)

Rationalisieren heißt unter Aufwendung von möglichst wenig Mitteln, Zeit und Arbeit eine möglichst hohe Leistung erzielen.

Auch die Laboratoriumsarbeit kann in diesem Sinne rationalisiert werden. Wenn im folgenden einige Winke gegeben werden, wie sich das erreichen läßt, so ist der Zweck nicht etwa, zu zeigen, wie Chemiker erspart werden können — die Rationalisierungpsychose hat ja auch ihre Kehrseiten — sondern wie der einzelne Chemiker seine Leistungen steigern kann unter gleichzeitiger Erleichterung seiner Arbeit.

Ich denke dabei nicht an Chemiker, wie z. B. Analytiker, bei denen eine regelmäßige Wiederkehr gleicher Arbeiten eine Rationalisierung von selbst mit sich bringt, sondern ich will mich als Beispiel auf die Tätigkeit der wissenschaftlich organisch arbeitenden Chemiker beschränken, wobei auch Fachkollegen, die in anderen Gebieten tätig sind, einige Anregung bekommen dürften.

Die organische Chemie galt ja, als sogenannte Reagensglaschemie eine Zeitlang als veraltet und stand etwas niedrig im Kurs. Sehr mit Unrecht, denn gerade Probleme, welche für die Menschheit von größtem Interesse sind, wie die Ermittlung der Konstitution von Naturstoffen aus Tier- und Pflanzenreich und ihr synthetischer

Aufbau sind nicht mit dem Rechenschieber allein gelöst worden. Auch die Chemie der künstlichen Farbstoffe ist in ihren Grundlagen Reagensglaschemie, und manche wichtige Erfindung hat im Reagensrohr das Licht der Welt erblickt.

Die Chemie ist nicht nur eine Wissenschaft, sie ist auch eine Kunst, genau wie die Chirurgie, die Zahnheilkunde usw. Bei allen diesen Berufen ist daher das Können nicht minder wichtig wie das Wissen. Der Chemiker hat mithin das größte Interesse daran, alle diejenigen Vorkehrungen zu treffen, welche die praktische Ausübung seiner Kunst erleichtern und fördern.

Dieses Postulat ist eigentlich selbstverständlich. Doch zeigt die Erfahrung, daß ihm oft wenig Rechnung getragen wird, ja, ich möchte sagen, daß gewisse Chemiker sich das Arbeiten möglichst unbequem machen. Dies geschieht natürlich nicht mit Absicht, sondern mehr aus Gleichgültigkeit, aus Indolenz und weil der Betreffende die Aufgabe, die Arbeit bequemer, angenehmer und möglichst wenig zeitraubend zu gestalten, sich gar nicht stellt.

Um diesen Zweck zu erreichen, ist es in der Regel gar nicht nötig, teure und komplizierte Vorrichtungen zu schaffen. Meist kommt man mit einfachen Mitteln