

## Über die Bildungswärmen und die Beständigkeit von Kettenverbindungen.

Von Prof. Dr. H. G. GRIMM und Dr. H. WOLFF.

(Eingeg. 18. Dezember 1934.)

I. G. Farbenindustrie, Ammoniaklaboratorium Ludwigshafen a. Rh.

In früheren Arbeiten<sup>1)</sup> war gezeigt worden, daß man durch die Klarlegung der energetischen Verhältnisse einsehen kann, warum gewisse Elemente mit Entschiedenheit eine bestimmte Wertigkeitsstufe einhalten, während in anderen Fällen die Wertigkeit wechselt, in weiteren Fällen „anomale“ Verbindungen eine gewisse Existenzfähigkeit haben. Ferner ließ sich zeigen<sup>2)</sup>, daß auch die Zugehörigkeit der chemischen Verbindungen zu bestimmten durch die Bindungsart unterschiedenen Verbindungsklassen durch die Diskussion der energetischen Zusammenhänge plausibel wird. In der vorliegenden Arbeit soll nun die Fähigkeit der chemischen Elemente, „Ketten“ zu bilden, vom energetischen Standpunkt aus betrachtet werden. Bekanntlich ist nur vom Kohlenstoff bekannt, daß er lange stabile Ketten ohne Zwischenschaltung anderer Atome zu bilden vermag. In weit geringerem Maße tritt diese Fähigkeit zur Kettenbildung auch noch bei B, Si, Ge, S auf, während bei den Elementen N und O die Ketten mit einfachen Bindungen bereits nach wenigen Gliedern abbrechen; N vermag darüber hinaus längere Ketten zu bilden, wenn Einfach- und Doppelbindung wechseln, z. B. bei den Pentazadienen, Oktaztrienen usw. Zur Bildung „heterogener“ Ketten ist bekanntlich vor allem Si befähigt, das zusammen mit O unendlich lange Ketten, ferner auch Flächen- und Raumnetze bildet.

## 1. Bildungswärmen der Kettenverbindungen.

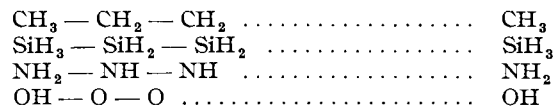
Die energetischen Verhältnisse sollen zunächst am Beispiel der Kohlenstoff-, Silicium-, Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelverbindungen mit Wasserstoff besprochen werden. Für Bor fehlen die Unterlagen zur Berechnung. Wir benutzen zur Berechnung der Bildungswärmen die vielfach festgestellte Tatsache, daß sich die Bildungswärmen homöopolar gebauter Stoffe annähernd additiv aus Einzelwerten für die einzelnen Bindungen berechnen lassen<sup>3)</sup>. Diese Einzelwerte sind in Tab. 1 zusammengestellt; wie sie erhalten wurden, ist an anderer Stelle<sup>4)</sup> auseinandergesetzt worden. Tabelle 1 enthält ferner noch die ebenfalls zur Berechnung der Bildungswärmen notwendigen Atombildungsarbeiten, d. h. die Energien, die zur Überführung der Elemente aus dem Normalzustand in isolierte gasförmige Einzelatome notwendig sind.

Durch Addition der Bindungsenergien für sämtliche Bindungen eines Stoffes erhält man die Bildungswärme des betreffenden Stoffes aus Atomen; um die Bildungswärmen aus den Elementen im Normalzustand zu erhalten, sind von diesen Werten die Atombildungsarbeiten zu sub-

Tabelle 1. Bindungsenergien in kcal/Mol und Atombildungsarbeiten in kcal/g Atom.

X =	Bindungsenergien		Atombildungsarbeit von X
	X — X	X — H	
C	71	93	150
Si	40,5 <sup>5)</sup>	69 <sup>6)</sup>	81
N	31 <sup>7)</sup>	82	85 <sup>8)</sup>
O	37 <sup>9)</sup>	109	59
S	64 <sup>10)</sup>	86 <sup>11)</sup>	66
H	101	101	50,5

trahieren. Auf diese Weise errechnen sich für Kettenverbindungen nach Art der gesättigten normalen Paraffinkohlenwasserstoffe



die in Tabelle 2 verzeichneten Bildungswärmen.

Tabelle 2. Bildungswärmen von Kettenverbindungen aus den Elementen im Normalzustand (kcal/Mol gasförm. Verbind.).

Formel	Bildungswärme	Bildungswärme per Kettenglied
$\text{C}_m\text{H}_{2m+2}$	$71(m-1) + 93(2m+2) - 150m$ $- 50,5(2m+2) = +6m + 14..$ nach <i>Rossini</i> <sup>12)</sup> für $m \geq 5$ $+ 5,55m + 7,91 \dots\dots\dots$	$6 + \frac{14}{m}$ $5,55 + \frac{7,91}{m}$
$\text{Si}_m\text{H}_{2m+2}$	$40,5(m-1) + 69(2m+2) - 81m$ $- 50,5(2m+2) = -3,5m - 3,5$	$-3,5 - \frac{3,5}{m}$
$\text{N}_m\text{H}_{m+2}$	$31(m-1) + 82,5(m+2) - 85m$ $- 50,5(m+2) = -22m + 33..$	$-22 + \frac{33}{m}$
$\text{O}_m\text{H}_2$	$37(m-1) + 109 \cdot 2 - 59m$ $- 50,5 \cdot 2 = -22m + 80 \dots\dots$	$-22 + \frac{80}{m}$
$\text{S}_m\text{H}_2$	$64(m-1) + 86 \cdot 2 - 66m$ $- 50,5 \cdot 2 = -2m + 7 \dots\dots$	$-2 + \frac{7}{m}$

<sup>5)</sup> Die Spaltungsarbeit für die Si-Si-Bindung wurde der Hälfte der Sublimationswärme gleich gesetzt; vgl. für den analogen Fall des Kohlenstoffs *K. Fajans*, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 643 [1920]; **55**, 2826 [1922].

<sup>6)</sup> Aus der Bildungswärme von  $\text{SiH}_4$  berechnet.

<sup>7)</sup> Aus den Bildungswärmen von  $\text{N}_2\text{H}_4$ , den Verbrennungswärmen von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH-NH}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH-NH-C}_6\text{H}_5$  berechnet; vgl. auch *N. V. Sidgwick, L. E. Sutton u. W. Thomas*, J. chem. Soc. London **1933**, 406.

<sup>8)</sup> *G. Herzberg u. H. Sponer*, Z. physik. Chem. Abt. B **26**, 1 [1934]; *Mulliken*, Physic. Rev. **46**, 144 [1934].

<sup>9)</sup> Aus der Bildungswärme von  $\text{H}_2\text{O}_2$  berechnet; vgl. auch die unter <sup>7)</sup> zitierte Literaturstelle.

<sup>10)</sup> Berechnet aus den Verbrennungswärmen von Cystein u. Cystin, *G. Becker u. W. A. Roth*, Z. physik. Chem. Abt. A **169**, 287 [1934].

<sup>11)</sup> Mit der Bildungswärme für  $\text{H}_2\text{S}$  4,8 kcal; *H. Zeumer u. W. A. Roth*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 777 [1934].

<sup>12)</sup> Siehe Fußnote <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> *H. G. Grimm u. K. F. Herzfeld*, Z. Physik **19**, 141 [1923]; diese Ztschr. **37**, 249 [1924].

<sup>2)</sup> *H. G. Grimm u. A. Sommerfeld*, Z. Physik **36**, 36 [1926]; *H. G. Grimm*, diese Ztschr. **47**, 594 [1934].

<sup>3)</sup> Daß diese Annahme nur in erster Näherung gilt, geht insbesondere aus der neuen Präzisionsbestimmung der Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe  $\text{CH}_4$  bis  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  von *F. D. Rossini*, sowie der anschließenden theoretischen Auswertung dieser Ergebnisse (Bur. Standards J. Res. **12**, 735, **13**, 21 [1934]) hervor. Danach gilt die Konstanz der Bindungsenergien für die Kohlenwasserstoffe streng erst ab  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ; die Maximalabweichung von der Additivität (beim  $\text{CH}_4$ ) beträgt jedoch nur +1,2 kcal pro C-H-Bindung.

<sup>4)</sup> *H. G. Grimm u. H. Wolff*, Handbuch der Physik Bd. XXIV/2, 2. Aufl., S. 998 ff. Berlin 1933.

Die nach Spalte 2 von Tab. 2 berechneten Bildungswärmen sind in Abb. 1 gegen die Zahl  $m$  der Kettenglieder aufgetragen; bei Kohlenstoff wurden die von *Rossini* aus den Verbrennungswärmen berechneten exakteren Werte

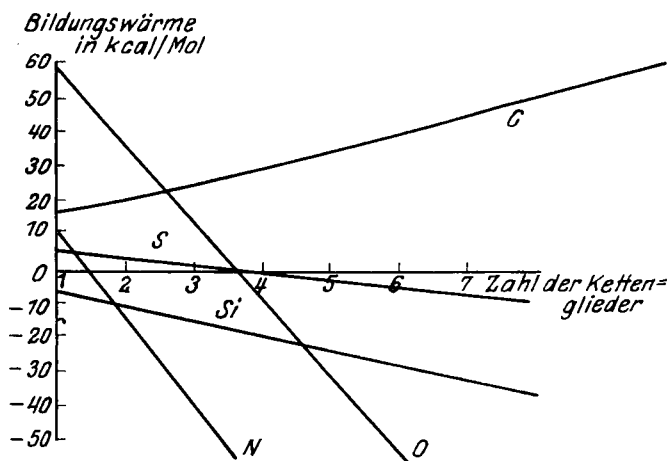


Abb. 1.

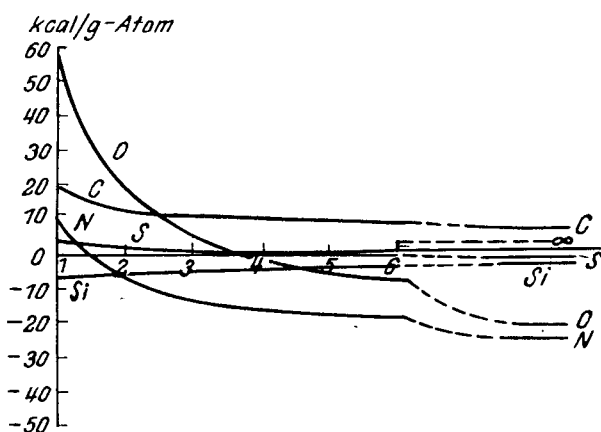


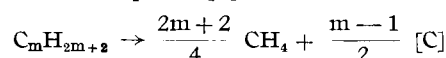
Abb. 2.

gewählt. Man sieht, daß nur die Kohlenstoffverbindungen mit der Kettenlänge ansteigende Bildungswärmen zeigen, während in allen anderen Fällen die Bildungswärmen abfallen und bereits nach wenigen Gliedern negativ werden. Man versteht also, daß nur vom Kohlenstoff längere Ketten

gebildet werden. In Abb. 2 sind die Bildungswärmen der Verbindungen dividiert durch die Zahl der C-, Si-, N- oder O-Atome aufgetragen (vgl. Spalte 3 der Tab. 2). Die auf diese Weise erhaltenen Hyperbeln streben einem Grenzwert für unendlich lange Ketten zu, der nur bei C positiv, bei den anderen Elementen negativ ist.

Zu Tab. 2, sowie zu Abb. 1 u. 2 muß noch bemerkt werden, daß die Rechnungsergebnisse völlig unabhängig von den eingesetzten vielfach noch unsicheren Werten der Atombildungsarbeiten sind, da diese sich bei der Rechnung herausheben, wie leicht gezeigt werden kann. Die nach Tab. 2 berechneten Bildungswärmen sind nur abhängig von den zur Berechnung der Bindungsenergien eingesetzten, im allgemeinen genau bekannten Bildungs- und Verbrennungswärmen und enthalten als Voraussetzung nur die Richtigkeit der angenommenen Konstitutionsformeln<sup>13)</sup> und die Konstanz der Bindungsenergien.

Wenn somit die langen Kohlenwasserstoffketten exotherm sind in bezug auf die Elemente im Normalzustand, so sind sie jedoch endotherm in bezug auf die niedrigen Homologen. Es berechnet sich z. B. für den Zerfall einer langen Kette in  $\text{CH}_4$  und  $[\text{C}]$ :



eine Energieabgabe von

$$-5,55m - 7,91 + \frac{m+1}{2} \cdot 18,07 = 3,48m + 1,12$$

kcal/Mol, d. h. daß der Übergang in  $\text{CH}_4$  und  $[\text{C}]$  energetisch begünstigt ist und daß nur aus kinetischen Gründen der Zerfall nicht eintritt. Die Betrachtung der Bildungswärmen führt also zu dem Schluß, daß unter den Elementen C, N, O, Si und S nur bei den Kohlenstoffverbindungen lange Ketten auftreten können.

## 2. Gleichgewichtskonstanten der Kettenverbindungen.

Die Bildungswärmen sind jedoch bekanntlich nur ein ungenaues Maß für die Stabilität von Verbindungen. Ein genaueres Maß stellen die in bekannter Beziehung zur chemischen Affinität oder maximalen Arbeit stehenden

<sup>13)</sup> Z. B.  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ , und nicht  $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{H}$ , vgl. z. B. *W. G. Penney u. G. B. B. M. Sutherland*, Trans. Faraday Soc. **30**, 898 [1934].

Tabelle 3a.  
Berechnung der Gleichgewichtskonstanten.

Vorgang	Gleichgewichtskonstante $K_p$	$W_p$	$\Delta \Sigma n$	$\Delta \Sigma \mathcal{E}$	$\log K_p$
$(\text{C}_m\text{H}_{2m+2}) = m [\text{C}] + (m+1) (\text{H}_2) + W_p$	$\frac{p_{\text{C}_m\text{H}_{2m+2}}}{p_{\text{H}_2}^{m+1}}$	$-5500m - 7910$	$-m$	$+3,0 - (m+1) \cdot 1,6$	$\frac{5500m + 7910}{4,573 T} - 1,75m \log T - 1,6m + 1,4$
$(\text{Si}_m\text{H}_{2m+2}) = m [\text{Si}] + (m+1) (\text{H}_2) + W_p$	$\frac{p_{\text{Si}_m\text{H}_{2m+2}}}{p_{\text{H}_2}^{m+1}}$	$+3500m + 3500$	$-m$	$+3,0 - (m+1) \cdot 1,6$	$\frac{-3500m - 3500}{4,573 T} - 1,75m \log T - 1,6m + 1,4$
$(\text{N}_m\text{H}_{m+2}) = \frac{m}{2} (\text{N}_2) + \frac{m+2}{2} (\text{H}_2) + W_p$	$\frac{p_{\text{N}_m\text{H}_{m+2}}}{p_{\text{N}_2}^{\frac{m}{2}} \cdot p_{\text{H}_2}^{\frac{m+2}{2}}}$	$+22000m + 33000$	$-m$	$+3,0 - \frac{m}{2} \cdot 2,6 - \frac{m+2}{2} \cdot 1,6$	$\frac{-22000 + 33000}{4,573 T} - 1,75m \log T - 2,1m + 1,4$
$(\text{O}_m\text{H}_2) = \frac{m}{2} (\text{O}_2) + (\text{H}_2) + W_p$	$\frac{p_{\text{O}_m\text{H}_2}}{p_{\text{O}_2}^{\frac{m}{2}} \cdot p_{\text{H}_2}}$	$+22000m + 80000$	$-\frac{m}{2}$	$+3,0 - \frac{m}{2} \cdot 2,8 - 1,6$	$\frac{-22000m + 80000}{4,573 T} - 1,75 \frac{m}{2} \log T - 1,4m + 1,4$
$(\text{S}_m\text{H}_2) = m [\text{S}] + (\text{H}_2) + W_p$	$\frac{p_{\text{S}_m\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2}}$	$+2000m + 7000$	0	$+3,0 - 1,6$	$\frac{-2000m + 7000}{4,573 T} + 1,4$

Gleichgewichtskonstanten dar, die sich nach der *Nernstschen* Näherungsgleichung aus den Wärmetönungen berechnen lassen. Für die Kohlenwasserstoffe wurde diese Berechnung bereits durch *von Wartenberg*<sup>14)</sup> durchgeführt. Wir führen sie im folgenden für alle betrachteten Kettenverbindungen aus.

Die *Nernstsche* Näherungsformel lautet:

$$\log K_p = \frac{-W_p}{4,573 T} + 1,75 \log T \Delta \Sigma n + \Delta \Sigma \mathcal{C} \quad (1)$$

$K_p$  = Gleichgewichtskonstante, auf Partialdrucke bezogen.

$W_p$  = Wärmetönung (bei konst. Druck) der Reaktion bei Zimmertemperatur.

$T$  = absolute Temperatur.

$\Delta \Sigma n$  = Zahl der verschwindenden, vermindert um die Zahl der entstehenden Gasmolekeln.

$\Delta \Sigma \mathcal{C}$  = Summe der konventionellen chemischen Konstanten der verschwindenden Gasmoleküle, vermindert um die Summe der konventionellen chemischen Konstanten der entstehenden Gasmoleküle.

In den Tabellen 3a und 3b ist die Berechnung ausgeführt. Tab. 3a enthält in der ersten Spalte die betrachteten Reaktionen, in der zweiten die Gleichgewichtskonstanten  $K_p$ , in der dritten Spalte die Wärmetönung  $W_p$  (vgl. Tab. 2), in der vierten  $\Delta \Sigma n$ , in der fünften  $\Delta \Sigma \mathcal{C}$  ( $\mathcal{C}$  für  $H_2 = 1,6$ , für  $N_2 = 2,6$ , für  $O_2 = 2,8$ , für alle übrigen Moleküle = 3,0 gesetzt). In der sechsten Spalte ist  $\log K_p$  nach (1) berechnet. Tab. 3b enthält die Zahlenwerte von  $\log K_p$  bei Zimmertemperatur für die ersten fünf Glieder, das 10. und das  $m$ . Glied der homologen Reihen; in Fig. 3 sind diese Werte nach Art der Abb. 1 aufgetragen. Der Verlauf der Gleichgewichtskonstanten bestätigt vielfach infolge des großen Einflusses des ersten Glieds von Gleichung (1) die aus der Betrachtung der Bildungswärmen abgeleiteten Schlüsse. Im einzelnen ergeben die  $K_p$ -Werte jedoch auch Neues, insbesondere bei den Kohlenwasserstoffen.

Man sieht nämlich, daß das Gleichgewicht zwischen  $[C]$ ,  $(H_2)$  und Kohlenwasserstoff sich mit steigender Kettenlänge zuungunsten des Kohlenwasserstoffs verschiebt, so daß  $\log K_p$  von  $C_4H_{10}$  ab negativ wird, eine Folge des Überwiegens des 2. und 3. Glieds von (1) mit zunehmendem  $m$ . Diese Tatsache wurde schon von *v. Wartenberg* festgestellt. In den anderen Reihen ist für alle Stoffe mit negativer Bildungswärme, also für alle Siliciumwasserstoffe, für die Stickstoff-Wasserstoffe ab  $N_3H_4$ , für die Sauerstoff-Wasserstoffe ab  $O_4H_2$ , für die Schwefelwasserstoffe ab  $S_3H_2$ , auch  $\log K_p$  negativ, d. h. das Gleichgewicht liegt bei Zimmer-

<sup>14)</sup> *H. v. Wartenberg*, Z. physik. Chem. **61**, 366 [1908].

Tabelle 3b<sup>1)</sup>.

	C	Si	N	O	S
$\log K_{pI}$	+ 8,2	— 9,7	+ 3,24	+ 40,5	+ 5,0
$\log K_{pII}$	+ 4,7	— 18,2	— 19,5	+ 20,6	+ 3,5
$\log K_{pIII}$	+ 2,0	— 26,7	— 42	+ 1,0	+ 2,0
$\log K_{pIV}$	— 0,1	— 35,2	— 64,5	— 18,6	+ 0,5
$\log K_{pV}$	— 2,3	— 43,7	— 87	— 38,2	— 1,0
$\log K_{p_{10}}$	— 11,8	— 86,2	— 200	— 136	— 8,5
$\log K_{p_m}$	— 1,9 m	— 8,5 m	— 22,5 m	— 19,6 m	— 1,5 m
für $T = 300^\circ$	+ 7,2 (m > 5)	— 1,2	+ 25,5	+ 59,8	+ 6,5

<sup>1)</sup> Für die Kohlenwasserstoffe wurden die Bildungswärmen von *Rossini* (Fußnote 3), für die übrigen Stoffe die nach Tabelle 2 berechneten Bildungswärmen, bzw. für die 1. Glieder der Reihen die gemessenen Bildungswärmen eingesetzt. Bei den ersten Gliedern wurde nicht schematisch nach Tabelle 2 gerechnet, sondern es wurden die bekannten  $\mathcal{C}$ -Werte eingesetzt.

temperatur auf seiten der Elemente; für die übrigen Stoffe  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_2O_3$ ,  $H_2S$  bis  $H_2S_4$  ist  $\log K_p$  positiv, das Gleichgewicht liegt auf seiten der Verbindungen.

Dieser Befund steht in gutem Einklang mit der Erfahrung. Kohlenwasserstoffe sind bekanntlich bis zu fast unbeschränkter Kettenlänge möglich, Siliciumwasserstoffe bis  $Si_6H_{14}$  bekannt<sup>15)</sup>. Stickstoff-Ketten kennt man in Derivaten bis zum Tetrazan  $N_4H_6$ <sup>16)</sup>, „ungesättigte“ Stickstoff-Ketten, in denen Doppelbindungen auftreten, bis zum Oktatrien  $HN = N - NH - N = N - NH - N = NH$ <sup>17)</sup>. Sauerstoff-Ketten sind nur bis  $H_2O_2$ , Schwefelketten bis  $H_2S_8$ <sup>18)</sup> bekannt. Wie man sieht, geht im allge-

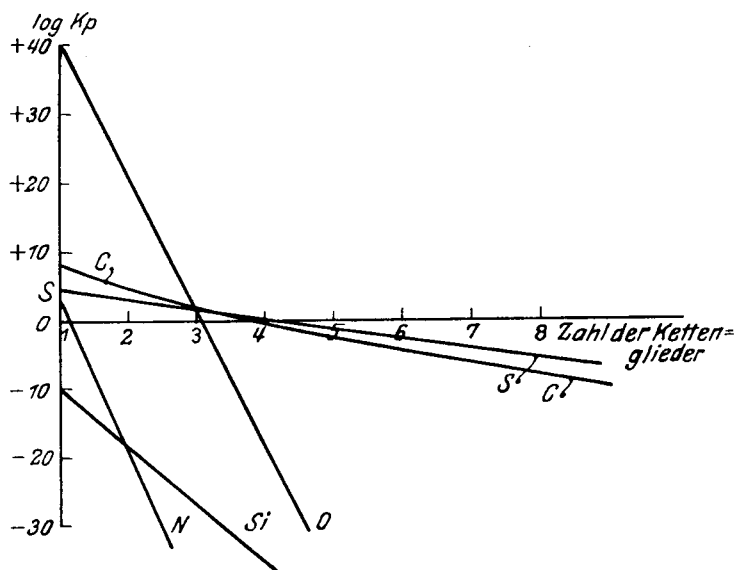


Abb. 3.

meinen das Kettenbildungsvermögen zwar etwas weiter, als die Bildungswärmen bzw. Gleichgewichtskonstanten erwarten lassen; doch bricht es um so früher ab, je steiler der Abfall der Geraden von Abb. 1 ist. Auffällig ist jedoch, daß im Gegensatz zu Stickstoff längere Sauerstoffketten nicht bekannt sind, obgleich sie energetisch vor den Stickstoffketten bevorzugt sein müssen<sup>19)</sup>. Bemerkenswert ist ferner der ähnliche Verlauf der Kurven für C und S in Abb. 3, der eine größere Stabilität langkettiger S-Verbindungen erwarten läßt, falls man annehmen darf, daß die kinetischen Verhältnisse ähnlich wie bei den C-Verbindungen liegen.

Bis hierher wurden nur Gleichgewichte zwischen den einzelnen Verbindungen und den Elementen betrachtet.

Es ist notwendig, auch die Gleichgewichte zwischen den einzelnen Verbindungen einer homologen Reihe zu berechnen,

<sup>15)</sup> *A. Stock*, Hydrides of Boron and Silicon, 1933, S. 21.

<sup>16)</sup> Beilstein Bd. XVI, S. 743.

<sup>17)</sup> Beilstein Bd. XVI, S. 756. Die „ungesättigten“ Stickstoff-Ketten sind durchaus nicht energetisch bevorzugt vor den gesättigten, und die Bildungswärme solch langer Ketten muß ungewöhnlich stark negativ sein. Für das Tetraphenyl-oktatrien berechnet sie sich z. B. zu etwa —400 kcal/Mol.

<sup>18)</sup> *Abegg-Auerbach*, Bd. IV/1, S. 271. Beilstein Bd. I, S. 348; Bd. VI, S. 325.

<sup>19)</sup> Für die bisher als  $K_2O_4$  formulierte Substanz hat kürzlich *E. W. Neuman* durch magnetische Messungen nachgewiesen, daß sie in Wirklichkeit als  $KO_2$  zu formulieren sei, J. chem. Phys. **2**, 31 [1934]. Ob in den Ozoniden die Kette  $-O-O-O-$  vorkommt, ist wohl noch fraglich.

z. B. das Gleichgewicht zwischen einem Kohlenwasserstoff  $C_mH_{2m+2}$  und  $CH_4$  nach der Gleichung:

$$C_mH_{2m+2} = \frac{2m+2}{4} CH_4 + \frac{m-1}{2} [C] + W_p$$

$$K_p = \frac{P_{C_mH_{2m+2}}}{P_{CH_4}^{\frac{m+1}{2}}}$$

Die Rechnung ergibt: mit der Wärmetönung  $W_p$  gleich  $3480 m + 1120$

$$\log K_p = \frac{-3480 m - 1120}{4,573 T} - \frac{m-1}{2} 1,75 \log T -$$

$$+ 3,0 - \frac{m+1}{2} \cdot 2,5$$

Für  $T = 300 \log K_p = -5,97 m + 3,11$  (für  $m > 5$ )

Das gleiche Resultat wird natürlich erhalten, wenn man nach dem Massenwirkungsgesetz

$$\log K_{p_m} - \frac{2m+2}{4} \log K_{p_I}$$

(Tab. 3b) bildet. Da der Ausdruck für  $\log K_p$  für  $m > 1$  stets negativ ist, liegt also das Gleichgewicht bei Zimmertemperatur auf seiten von  $CH_4$ . Das gleiche gilt auch für die übrigen hier betrachteten homologen Reihen, wie Tab. 4 zeigt. Die erste Spalte dieser Tabelle bezieht sich auf das Gleichgewicht zwischen der Verbindung mit  $m$  Kettengliedern und dem ersten Glied, die letzte Spalte gibt  $\log K_p$  für das Gleichgewicht zwischen dem zweiten und dem ersten Glied. Diese  $\log K_p$  sind alle negativ, das Gleichgewicht liegt also stets auf seiten des ersten Glieds, und zwar zunehmend in der Reihenfolge  $H_2S$ ,  $SiH_4$ ,  $CH_4$ ,  $OH_2$ ,  $NH_3$ .

### 3. Bildungswärmen von „heterogenen“ Ketten.

Schließlich wollen wir noch einige Kettenverbindungen des Kohlenstoffs besprechen, die Sauerstoff enthalten und daher höhere Bildungswärmen als die Kohlenwasserstoffe besitzen. Von besonderem Interesse sind hier die Kohlenhydrate und die Polyoxymethylene, die beide als Polymere des Formaldehyds betrachtet werden können. Für die Bildungswärme einer hypothetischen Kohlenhydrat-Kette der Zusammensetzung  $H_2COH-(CHOH)_x-CHO$  mit insgesamt  $m$  C-Atomen berechnet sich  $-150m - 2,50, 5m - 59m + 71(m-1) + 93(m+1) + 74(m-1) + 109(m-1) + 164 + K^{20} = 37m + 3 + K$ ; für die Polymerisationsreaktion



Tabelle 4.

Gleichgewicht m/I	Gleichgewicht II/I
$\log \frac{P_{C_mH_{2m+2}}}{P_{CH_4}^{\frac{m+1}{2}}} = \log K_{p_m} - \frac{m+1}{2} \log K_{p_I} = 3,11 - 5,97 m$	— 6,55
$\log \frac{P_{Si_mH_{2m+2}}}{P_{SiH_4}^{\frac{m+1}{2}}} = \log K_{p_m} - \frac{m+1}{2} \log K_{p_I} = 3,65 (1-m)$	— 3,65
$\log \frac{P_{N_mH_{m+2}}}{P_{NH_3}^{\frac{m+2}{3}} \cdot P_{N_2}^{\frac{m-1}{3}}} = \log K_{p_m} - \frac{m+2}{3} \log K_{p_I} = 23,3 - 23,6 m$	— 23,8
$\log \frac{P_{OmH_2}}{P_{H_2O} \cdot P_{O_2}^{\frac{m-1}{2}}} = \log K_{p_m} - \log K_{p_I} = 19,3 - 19,6 m$	— 19,9
$\log \frac{P_{SmH_2}}{P_{H_2S}} = \log K_{p_m} - \log K_{p_I} = 1,5 (1-m)$	— 1,5

die Reaktionswärme  $-28m^{21}) + 37m + 3 + K = +9m + 3 + K$ . Eine solche Kette kann also weder in die Elemente noch in Formaldehyd exotherm zerfallen; beim Zerfall in  $(H_2O) + [C]$  wird jedoch die Wärmemenge  $-37m - 3 - K + 58m = 21m - 3 - K$  abgegeben. Ähnliche Verhältnisse liegen bei den tatsächlich existierenden Kohlenhydraten vor; als Beispiele berechnen wir die Energieverhältnisse eines Monosaccharids mit Glucosid-Bindung  $C_6H_{12}O_6$  (z. B. Glucose) und eines Polysaccharids  $[C_6H_{10}O_5]_m$  (Cellulose, Stärke).

Bildungswärme von  $C_6H_{12}O_6$  aus den Elementen:

$$-6.150 - 12.50,5 - 6.59 + 5.71 + 7.93 + 5.74 + 2.76 + 5.109 + K = 213 + K^{22}).$$

Bildungswärme von  $C_6H_{12}O_6$  aus Formaldehyd:

$$-6.28 + 213 + K = 45 + K.$$

Bildungswärme von  $[C_6H_{10}O_5]_m$  aus den Elementen:

$$\frac{m}{6} (-6.150 - 10.50,5 - 5.59 + 5.71 + 7.93 + 3.74 + 4.76 + 3.109) + K = 26,5 m + K^{22}).$$

Bildungswärme von  $[C_6H_{10}O_5]_m$  aus Formaldehyd (unter Austritt von  $H_2O$ ):

$$-28m + 26,5m + K + \frac{57,8}{6} m = 8,1 m + K.$$

Für eine Poly-Oxymethylen-Kette der Formel



mit insgesamt  $m$  C-Atomen berechnet sich die Bildungswärme aus den Elementen zu:

$$-150m - 2(m+1) \cdot 50,5 - (m+1) \cdot 59 + 2(m+1) \cdot 76 + 2m \cdot 93 + 2.74 + 2.109 = 28m + 54 + K.$$

Aus  $m$  Formaldehyd +  $1 H_2O$  zu:

$$-28m - 58 + 28m + 54 + K = -4 + K,$$

d. h. die Polymerisation von Formaldehyd zu Poly-Oxy-

<sup>20)</sup>  $K$  = Kondensationswärme = negativer Wert der Sublimationswärme.

<sup>21)</sup> Bildungswärme des Formaldehyds 28 kcal/Mol, vgl. *H. v. Wartenberg*, diese Ztschr. **38**, 592 [1925].

<sup>22)</sup> Aus den Verbrennungswärmen berechnen sich die Bildungswärmen 302 kcal für Glucose, 230 kcal für Cellulose u. Stärke (pro  $C_6H_{10}O_5$ ). Wird  $K$  von der Größenordnung 30 kcal (vgl. *K. H. Meyer*, diese Ztschr. **41**, 943 [1928]) angenommen, so sind die aus den Verbrennungswärmen berechneten Bildungswärmen noch um

60 bzw. 40 kcal größer als die aus den durchschnittlichen Spaltungsarbeiten berechneten. Man muß daraus den Schluß ziehen, daß, wahrscheinlich infolge der Häufung von OH-Gruppen, gewissen Bindungen in den Kohlenhydraten mehr Energie zukommt, als dies durchschnittlich der Fall ist. Nimmt man an, daß lediglich die C-O-Bindungen verfestigt sind, so berechnet sich pro C-O-Bindung eine Spaltungsarbeit von 81–84 statt 75 kcal; verteilt man die Energiedifferenz auf sämtliche Bindungen, so sind die Spaltungsarbeiten jeder Bindung um 2 bis 2,5 kcal zu erhöhen. Die „Polymerisationswärmen“ von Formaldehyd zu Kohlenhydraten sind also in Wirklichkeit noch beträchtlich größer als hier berechnet wurde.

methylenen ist mit keiner erheblichen Wärmetönung verknüpft.

### Zusammenfassung.

1. Es wurden die Bildungswärmen sowie die Gleichgewichtskonstanten für die „normalen“ Kettenverbindungen von C, Si, N, O, S mit Wasserstoff angenähert berechnet.

2. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind folgende:

- a) Lange Kettenverbindungen sind nur bei den Kohlenwasserstoffen und eventuell bei den Schwefelwasserstoffen möglich.

- b) Bei allen Ketten, auch bei den Kohlenwasserstoffen, werden die Verbindungen mit zunehmender Kettenlänge instabiler.

- c) In bezug auf das 1. Glied, z. B.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$  usw., sind alle Glieder einer homologen Reihe von Kettenverbindungen thermodynamisch instabil.

3. Entsprechende Rechnungen für sauerstoffhaltige Kohlenstoffketten, nämlich Kohlehydrate und Poly-Oxymethylene, ergaben, daß die Kettenbildung bei der ersten genannten dieser beiden Stoffklassen energetisch sehr begünstigt ist. [A. 149.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Die colorimetrische Ammoniakbestimmung in kleinen Substanzmengen. II.

Von Dr. F. ALTEN und E. HILLE.

(Eingeg. 16. Oktober 1934.)

Arbeiten aus der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Lichterfelde.

In einer früheren Veröffentlichung von Alten, Weiland und Hille<sup>1)</sup> wurde eine Methode zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes organischer Substanzen mit einer Toleranz von höchstens  $\pm 7\%$  auf colorimetrischem Wege mit dem Nesslerschen Reagens angegeben.

Anfärbung. Bei gegebener Ammoniakkonzentration hängt die Farbtiefe in außerordentlich hohem Maße von der in der Lösung herrschenden  $\text{H}^+$ -Ionen-Konzentration ab. Daraus ergab sich die Notwendigkeit, in allen Versuchslösungen eine stets gleichbleibende  $[\text{H}^+]$  herbeizuführen, was durch Zusatz eines Boratpuffers vom  $\text{pH}$  10,5 gelang. Es ließen sich so in einem Endvolumen von 100 cm<sup>3</sup> 20 bis 500  $\gamma$  N anfärben und im Stufenphotometer messen. Die Färbung blieb etwa 2 h konstant, und die Lösungen zeigten im angegebenen Intervall gute Proportionalität zwischen Konzentration und Farbtiefe.

Zum Aufschluß der organischen Substanzen werden in einem 50-cm<sup>3</sup>-Maßkölbchen aus Jenenser Glas 20 bis 50 mg Substanz mit 3 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure und hierauf vorsichtig mit 2 cm<sup>3</sup> Perhydrol übergossen. Nach Ablauf der stark exothermen Reaktion wird der Kolben in schräger Lage auf die Flamme gesetzt und sein Inhalt so lange in leichtem Sieden gehalten, bis er wasserhell geworden ist, was in der Regel nach  $\frac{1}{2}$  h eintritt.

Nach dem Abkühlen wird der Kolben bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt, und hiervon wird ein aliquoter Teil von 2 bis 10 cm<sup>3</sup> in einen zweiten Maßkolben abpipettiert und nach der gegebenen Vorschrift mit Nesslerschem Reagens angefärbt.

Es wurde nach diesem Verfahren Material von verschiedenen Kulturpflanzen, nämlich Mehl von Bohnen, Heu, Kartoffeln, Lupinen, Weizen, außerdem das Pepton „Witte“ auf den Stickstoffgehalt hin untersucht. Die erhaltenen Werte stimmten gut mit den Werten überein, die nach der Kjeldahlmethode gefunden waren; die Differenz betrug im Höchsthalle  $+7,1\%$  (relativ).

Als nach dieser Methode in unserem Institut einmal die Produkte eines Wasserkulturversuches — es handelte sich um Maispflanzen — untersucht wurden, die eine bekannte Stickstoffdüngung erhalten hatten, fiel bei einigen Untersuchungen der Stickstoffgehalt höher aus, als nach der gegebenen Düngung überhaupt möglich war. Die betreffenden Pflanzen wurden daraufhin nach der Kjeldahlmethode untersucht. Die Kjeldahl-Werte differierten außerordentlich mit den colorimetrischen Werten und blieben unterhalb des theoretisch möglichen Höchstgehaltes an Stickstoff (s. Tab. 1).

Tabelle Nr. 1.

Bezeichnung der Probe	% N colorimetrisch	% N nach Kjeldahl
703b	1,61	1,09
705b	1,28	0,95
706a	1,26	0,88
712a	1,49	0,95
713a	1,63	1,07

Wie kamen diese Differenzen zustande? Die Farblösungen waren — dem bloßen Augenschein nach zu urteilen — vollkommen klar, sie wiesen keine Trübung auf. Trotzdem mußte infolge des Gehaltes an gewissen anorganischen Substanzen, deren Löslichkeit durch die hohe Alkalität der Farblösung vermindert wird, und die daher beginnen, sich in den Versuchslösungen allmählich auszuscheiden, eine Vergrößerung des kolloidalen Oxyquecksilberammoniumjodid-Korns,  $\text{OHg}_2\text{NH}_2\text{J}$ , stattfinden. Das hatte zur Folge, daß durch die in der Küvette befindliche Farblösung das durchfallende Licht in höherem Maße absorbiert oder infolge des Tyndallphänomens seitlich abgelenkt wurde, als es der reinen Farblösung entspricht. Die auf diese Weise verringerte Lichtdurchlässigkeit täuschte dann einen höheren Stickstoffgehalt vor. Für die Richtigkeit dieser Auffassung sprechen die beiden folgenden Versuche.

Zu den  $\text{NH}_4$ -Standardlösungen wurden bei Reihe A steigende Mengen  $\text{FeCl}_3$ , bei Reihe B steigende Mengen gesättigter  $\text{CaSO}_4$ -Lösung zugesetzt. Die Zusätze hatten ein starkes Ansteigen des Extinktionskoeffizienten zur Folge, obwohl die Lösungen mit geringem  $\text{FeCl}_3$ - bzw.  $\text{CaSO}_4$ -Zusatz noch vollkommen klar blieben. Erst bei stärkerem Zusatz trat eine Trübung ein (s. Tab. Nr. 2).

Tabelle Nr. 2.

Versuchslösung	Aussehen der Versuchslösung	k	% $\Delta$
100 $\gamma$ N	klar	0,110	—
A. 100 $\gamma$ N + 10 $\gamma$ Fe	klar	0,113	+ 2,8
100 $\gamma$ N + 25 $\gamma$ Fe	klar	0,140	+ 27,2
100 $\gamma$ N + 50 $\gamma$ Fe	Trübung	0,157	+ 42,7
100 $\gamma$ N + 100 $\gamma$ Fe	Ausflockung	0,210	+ 91,0
B. 100 $\gamma$ N + 20 cm <sup>3</sup> $\text{CaSO}_4$ -Lsg.	klar	0,145	+ 31,8
100 $\gamma$ N + 40 cm <sup>3</sup> $\text{CaSO}_4$ -Lsg.	geringe Trüb.	0,286	+160,0
100 $\gamma$ N + 60 cm <sup>3</sup> $\text{CaSO}_4$ -Lsg.	starke Trübung	0,421	+283,0

Die folgenden Versuchsreihen dienten zur Klärung der Frage, ob nach Entfernung der störenden Bestandteile aus

<sup>1)</sup> Z. Pflanzenernährg., Düng. Bodenkunde, Abt. A, 33, 129 [1934].