

über Antibiose von Organismen der Pansenflora bekannt, obwohl die Erscheinung in diesem Falle sehr wahrscheinlich ist. Der Wiederkäuer nimmt ja mit der Nahrung eine große Zahl fremder Bakterien, Pilze und Hefen auf, gegenüber denen sich die normalen Pansenbewohner durchzusetzen haben. Die Pansenflora ist aber erst relativ wenig untersucht²⁶⁶⁾.

Die bei der Erforschung der Symbiose und Antibiose der Mikroorganismen gewonnenen Erkenntnisse werden vielleicht auch für die Wachstumsprobleme der vielzelligen höheren Pflanzen und Tiere von Bedeutung sein. Zwischen den einzelnen Arten von Einzellern, wie sie in der Natur zusammenleben, bestehen wahrscheinlich nicht sehr viel weniger enge stoffliche Beziehungen wie zwischen den einzelnen Zellenarten eines vielzelligen Organismus. Die symbiontischen Mikropopulationen in den Leuchtorganen gewisser Meerestiere, im Darm des Säugetieres, im Vormagen des Wiederkäuers, in den Knöllchen der Hülsenfrüchtler und in bestimmten Bodenarten sind ebenso wichtig für den Organismus des höheren Lebewesens, mit dem sie in Symbiose leben, wie die Zellen irgendeines seiner eigenen Organe. Wenn wir die Stoffe kennenlernen, mit deren Hilfe die Mikroorganismen die Populationen in einem Gleich-

gewicht erhalten dadurch, daß sie sich in ihrem Wachstum gegenseitig fördern bzw. hemmen, so können wir hoffen, daß wir vielleicht auch der Lösung des Problems der Formbildung beim Vielzeller etwas näherkommen werden, der Frage, warum sich das Wachstum hier in räumlich geordneten Verbänden vollzieht und stets nach einer gewissen Zeit zum Stillstand kommt.

Die Erforschung der Mittel, mit denen im Reiche der Mikroorganismen sich die einzelnen Arten im Kampf ums Dasein durchzusetzen suchen, läßt uns ein wichtiges Prinzip erkennen, durch welches das Leben auf der Erde erhalten wird. Wenn nämlich das Gleichgewicht der Lebewesen dauernd in irgendeiner Richtung verschoben würde, so daß eine Organismenart das Übergewicht über die anderen bekäme, so müßte sich die belebte Natur allmählich in eine Monokultur dieses Organismus verwandeln. Dies wäre aber gleichbedeutend mit dem Verschwinden des Lebens in unserem Sinne.

Daneben konnte gezeigt werden, daß manche Ergebnisse dieser Forschung auch im Sinne reiner Zweckmäßigkeit von Bedeutung bei der Behandlung von Infektionskrankheiten sind, da wir hier der Natur abgucken können, mit welchen Mitteln sie selbst Chemotherapie betreibt, wie sie erwünschte Lebewesen fördert und unerwünschte vernichtet. *Eingeg. 4. April 1944.* [A. 10.]

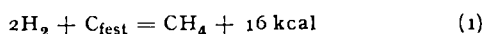
²⁶⁶⁾ F. Baker, Nature [London] 149, 220, 582 [1942].

Die Abtrennungsenergie einzelner Atome im Molekelverband am Beispiel des Methans¹⁾

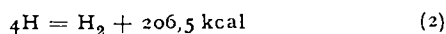
Von Dr. E. WICKE, Göttingen, Inst. f. physikal. Chemie

Das Methan darf wohl als die stabilste Molekel der organischen Chemie angesehen werden. Trotzdem ist es die einzige, bei der man bisher einigermaßen sichere und vollständige Aussagen über die Trennungsenergien der einzelnen Bindungen machen kann. Hierbei kommt uns zu Hilfe, daß die Bruchteile der Methan-Molekel, die Methyl- und Methylen-Radikale, in vielen reaktionskinetischen und photochemischen Prozessen als Zwischenprodukte auftreten und dort untersucht werden können. Insgesamt sind vier Dissoziationsstufen denkbar: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$; $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}$; $\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH} + \text{H}$ und $\text{CH} \rightarrow \text{C} + \text{H}$. Die freien Radikale werden natürlich andere Atomabstände und Valenzwinkel aufweisen als die Tetraedermolekel CH_4 . Doch wollen wir hier von einer näheren Betrachtung der geometrischen Verhältnisse absehen und nur nach den Energie betragen fragen, die für die obigen vier Dissoziationen aufzuwenden sind. Dabei sollen sich die Ausgangs- und Endprodukte in ihren stabilen geometrischen Konfigurationen im idealen Gaszustand beim absoluten Nullpunkt befinden.

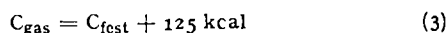
Zunächst berechnen wir den Durchschnittswert der vier Trennungsenergien, das ist ein Viertel des Energiebetrages, der nötig ist, um die vier H-Atome des Methans (bei 0° abs.) mit einem Schlage vom C-Atom zu trennen. Diese Energie bezeichnet man als atomare Bildungswärme $D_0(\text{CH}_4)$ des Methans, da sie dieselbe Größe hat wie die Wärmetönung, die beim Zusammenbau des Methans aus den fünf Atomen frei wird. Wir gehen aus von der Bildungswärme des Methans aus den Elementen, die sich leicht aus der calorimetrisch ermittelten Verbrennungswärme berechnen und auf 0° abs. extrapolieren läßt:



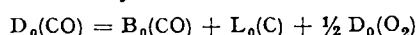
Die Dissoziation des Wasserstoffs in die Atome benötigt



ein Wert, der spektroskopisch mit großer Genauigkeit festgelegt wurde²⁾. Für die Verdampfung des Kohlenstoffs zu C-Atomen im Gaszustand sind erforderlich:



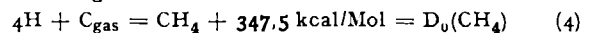
Dieser Wert wurde aus der spektroskopischen Dissoziationsenergie des Kohlenoxyds mittels der einfachen Beziehung



erhalten. Hierin bedeuten $D_0(\text{CO}) = 210,8 \text{ kcal/Mol}$ und $D_0(\text{O}_2) = 117,3 \text{ kcal/Mol}$ die Dissoziationsenergien des CO und O_2 ³⁾, $B_0(\text{CO}) = 27,2 \text{ kcal/Mol}$ die Bildungswärme des CO aus den Elementen³⁾, alles bei 0° abs. Für $L_0(\text{C})$, die Sublimationswärme des Kohlenstoffs, ergibt sich hieraus 125 kcal/Mol, ein Wert, der mit einer Reihe experimenteller Untersuchungen

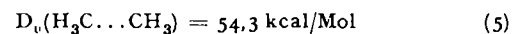
über die Sublimationsgeschwindigkeit und den Dampfdruck von Graphit übereinstimmt³⁾.

Durch Addition von Gl. (1) bis (3) erhalten wir für die atomare Bildungswärme des Methans:



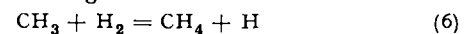
Als Durchschnittswert der vier Trennungsenergien des Methans ergibt sich somit als $\frac{1}{4}$ dieses Wertes 87 kcal/Mol.

Die Einzelwerte der Trennungsenergien weichen von diesem Mittelwert erheblich ab. Dies wird sofort deutlich, wenn wir mit diesem Durchschnittswert z. B. an die Äthan-Molekel herangehen. Die atomare Bildungswärme des Äthans beträgt: $D_0(\text{C}_2\text{H}_6) = 576,3 \text{ kcal/Mol}$ ³⁾. Durch Abzug 6 durchschnittlicher C—H-Bindungen, d. h. $6 \cdot 87 = 522 \text{ kcal/Mol}$, bleibt für die Trennungsenergie der C—C-Bindung im Äthan ein Betrag von nur:



während alle Erfahrungen darauf hindeuten, daß diese Trennungsenergie erheblich höher, mindestens oberhalb 80 kcal/Mol liegen muß.

Um an die wirklichen Trennungsenergien heranzukommen, müssen wir uns mit den Bruchstücken der Methan-Molekel, insbes. mit dem Methyl- und Methylen-Radikal befassen. Calorimetrische Methoden versagen hier vollkommen, da an Radikalkonzentrationen bestenfalls 0,1 mm Hg und an Lebensdauern höchstens 0,1 s erreicht werden können. Daher sind die Radikale vorerst nur durch ihre Reaktionen zu erfassen. Hier liefert nun die Reaktionskinetik eine wertvolle Beziehung, eine Brücke zwischen den experimentell meßbaren Reaktionsgeschwindigkeiten und den energetischen Verhältnissen der Reaktionspartner. Diese Beziehung möge an der Reaktion klargemacht werden, die für die erste Dissoziationsstufe des Methans besonders wichtig ist:



Bei der Annäherung einer H_2 -Molekel an ein CH_3 -Radikal ist zunächst ein Abstoßungspotential zu überwinden, bis sich die beiden Partikeln soweit einander genähert haben, daß ein Umklappen der Elektronenbindungen möglich wird und CH_4 -Molekel und H-Atom wieder auseinanderfliegen. In einem ebenen Diagramm läßt sich dieser Reaktionsverlauf grobschematisch nach Abb. 1 darstellen.

Hier bedeutet die Ordinate die potentielle Energie je zweier Partikeln, die Abscisse nach links den Abstand $\text{CH}_3 \dots \text{H}_2$, nach rechts den Abstand $\text{CH}_4 \dots \text{H}$. Der Koordinatenanfangspunkt ist in den Minimumabstand gelegt worden, bei dem die Reaktion, d. h. die Umorientierung der Valenzen, stattfindet. Der Umsatz Gl. (6) verläuft somit in Abb. 1 von links nach rechts. Den Abstand zwischen den Normalzuständen (links und rechts bei großen r-Werten) und der Höhe der Potential-

¹⁾ Lehrprobe, gehalten am 21. April d. J. im Institut für physikalische Chemie Göttingen.
²⁾ Aus G. Herzberg: Molekülspektren und Molekülstruktur, Bd. I, Steinkopff, Dresden [1939].

³⁾ Vgl. „Trennungsenergien einzelner Bindungen“ in den Ergebn. exakt. Naturwiss. 20 [1942].

schwelle bezeichnet man als Aktivierungsenergie der Hinreaktion ΔE und der Rückreaktion $\Delta E'$:

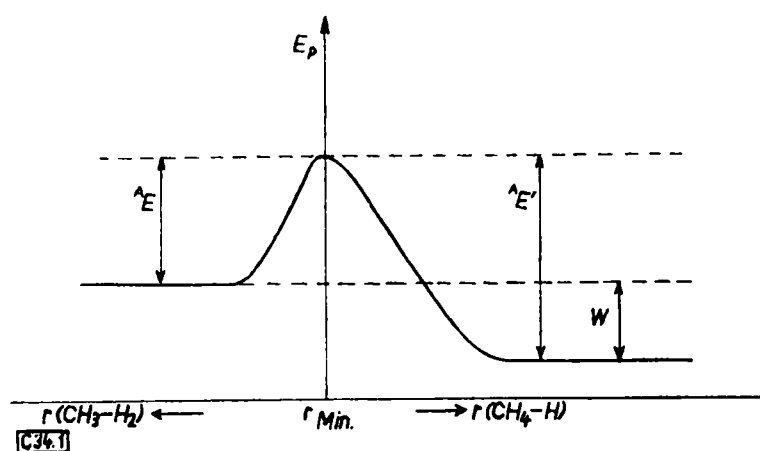
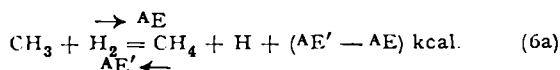


Abb. 1. Potentialschema der Reaktion: $\text{CH}_3 + \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}$ (schematisch).

Der Abstand der Normalzustände vor und nach der Reaktion gibt die Wärmetönung der Umsetzung an und ist gleich der Differenz der Aktivierungsenergien⁴⁾. Man hat somit in der Bestimmung der Aktivierungsenergien ein Mittel, ohne calorimetrische Messungen die Wärmetönung einer Reaktion zu erhalten.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der bimolekularen Umsetzung Gl. (6) von links nach rechts läßt sich darstellen als: Methan-Bildungsgeschwindigkeit $\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_T \cdot [\text{CH}_3] \cdot [\text{H}_2]$ (7)

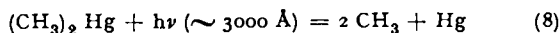
Die Geschwindigkeitskonstante k_T ist gleich einem fast temperaturunabhängigen Stoßfaktor k_0 , multipliziert mit einem e-Faktor:

$$k_T = k_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

da die Zahl der Stoßpaare $\text{CH}_3 + \text{H}_2$, die die Höhe ΔE der Potentialschwelle erreichen und zur Reaktion führen, proportional $e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$ ist.

Die Aktivierungsenergie ΔE läßt sich somit durch die Temperaturabhängigkeit der Methan-Bildungsgeschwindigkeit ermitteln, wenn man eine temperaturunabhängige CH_3 - und H_2 -Konzentration vorgibt.

Eine ganze Reihe von Untersuchungen der Reaktion Gl. (6) ist bisher durchgeführt worden. Im wesentlichen unterscheiden sich diese Arbeiten durch die Methode der Erzeugung der CH_3 -Radikale. Ein besonders einfacher Fall, bei dem diese Radikale durch photochemische Zersetzung von Dimethylquecksilber entstehen:



möge etwas eingehender behandelt werden⁵⁾.

Ein in einem Quarzkolben befindliches Gemisch von etwa 40 mm $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ und 200 mm H_2 wurde bei Temperaturen von 50–300° mit einer Quecksilber-Lampe bestrahlt. Die Lampe befand sich im „heißen“ Betriebszustand, strahlte also nur Linien oberhalb 2800 Å aus. (Die kürzerwelligen Linien, insbes. die Hg-Resonanzlinie 2537 Å, die unerwünschte Komplikationen hervorrufen würde, werden dabei durch die kälteren Hg-Dampfschichten an der Rohrwand der Lampe reabsorbiert.) Nach bestimmten Zeiten wurde die Belichtung abgebrochen und das Reaktionsgemisch durch Kühlung des Quarzkolbens (flüssige Luft, festes CO_2 -Toluol) mittels einer Töpler-Pumpe in verschiedene Fraktionen zerlegt. Nach Mengenummessung in einer Bürette wurden die Einzelaktionen durch Überleiten über Kupferoxyd und einen Hydrierungskatalysator auf ihre Zusammensetzung untersucht. Es ergaben sich in allen Fällen nur Methan und Äthan als Reaktionsprodukte.

Der Reaktionsmechanismus ist folgender: Die nach Gl. (8) mit temperaturunabhängiger Bildungsgeschwindigkeit erzeugten CH_3 -Radikale reagieren nach Gl. (6) mit dem gleichzeitig vorhandenen Wasserstoff. Die hierdurch gebildeten H-Atome

können im homogenen Gasraum nur durch Reaktion mit $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ verschwinden, wodurch ein neues CH_3 -Radikal gebildet wird. Im Endeffekt verbraucht also Reaktion Gl. (6) gar keine CH_3 -Radikale. Diese können vielmehr nur durch Rekombination zu Äthan aufgebraucht werden. Es stellt sich

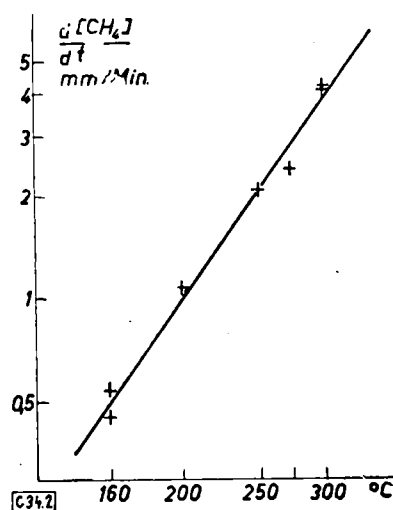


Abb. 2. Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit des Methans von der Temperatur.

somit eine von Reaktion Gl. (6) ungestörte, stationäre CH_3 -Konzentration ein. Nun erfordert aber die Rekombination zweier CH_3 -Radikale zu Äthan eine geringe Aktivierungsenergie, verläuft also bei höherer Temperatur schneller. Daher nimmt die stationäre CH_3 -Konzentration mit steigender Temperatur etwas ab, u. zw. läßt sich ein Abfall mit etwa $\exp(2/RT)$ abschätzen. Dies ist bei Auswertung der Gl. (7) zu beachten.

Die bei den verschiedenen Temperaturen in obigen Versuchen gefundene Methan-Bildungsgeschwindigkeit ergibt nämlich, in logarithmischem Maßstab gegen die reziproke Temperatur aufgetragen, eine Gerade (Abb. 2), aus deren Neigung sich eine Aktivierungsenergie von rd. 8 kcal/Mol berechnet. Die Methan-Bildungsgeschwindigkeit [Gl. (7)] ist also mit $\exp(-8/RT)$ temperaturabhängig. Hierin steckt nach obigem eine Temperaturabhängigkeit der stationären CH_3 -Konzentration von $\exp(2/RT)$. Die Geschwindigkeitskonstante k_T ist also mit $\exp(-10/RT)$ temperaturabhängig, d. h. die Aktivierungsenergie der Reaktion Gl. (6) beträgt nach diesen Untersuchungen (mit allen Fehlern) 10 ± 2 kcal/Mol.

Fast jede Möglichkeit zur Erzeugung von CH_3 -Radikalen wurde auf die Untersuchung der Reaktion Gl. (6) angewandt, z. B. photochemische und thermische Zersetzung organischer Verbindungen, Einwirkung von photochemisch oder durch elektrische Entladung erzeugten H- und D-Atomen, Reaktion zwischen Alkali-Dämpfen und Methylhalogeniden⁶⁾. Insgesamt ergibt sich für die Aktivierungsenergie der Reaktion Gl. (6) ein wahrscheinlichster Wert von

$$\Delta E(6) = 10 \pm 1,5 \text{ kcal/Mol}$$

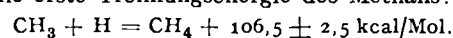
Für die entsprechende Rückreaktion ist eine ähnlich große Zahl von Untersuchungen durchgeführt worden, die sich hier durch die verschiedenen Methoden zur Erzeugung der Wasserstoff-Atome unterscheiden. Und zwar arbeitet man dabei vorzugsweise mit schwerem Wasserstoff, untersucht also die Reaktion $\text{CH}_4 + \text{D} = \text{CH}_3 + \text{HD}$, da sich aus der Analyse des Deuterium-Gehaltes der Reaktionsprodukte dann ermitteln läßt, mit welcher Geschwindigkeit diese Reaktion bei verschiedenen Temperaturen verläuft. Der aus diesen Untersuchungen für die Rückreaktion Gl. (6) zu ermittelnde, wahrscheinlichste Wert der Aktivierungsenergie beträgt:

$$\Delta E'(6) = 13,5 \pm 2,5 \text{ kcal/Mol.}$$

Für die Reaktion $\text{CH}_3 + \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}$ haben wir also auf diesem Wege eine Wärmetönung von

$$\Delta E' - \Delta E = +3,5 \pm 2,5 \text{ kcal/Mol}$$

ermittelt. Nehmen wir hierzu die Dissoziation des Wasserstoffs: $2\text{H} = \text{H}_2 + 103,2 \text{ kcal/Mol}$, so erhalten wir durch Addition die erste Trennungsgeschwindigkeit des Methans:



Dieser Wert liegt also um 20 kcal über dem Durchschnitts-

⁴⁾ Diese Differenz darf, innerhalb der Genauigkeit, mit der sie bisher ermittelt werden kann, bei bimolekularen Austauschreaktionen gleich der Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt gesetzt werden, vgl. Fußnote 3. S. 7 f.

⁵⁾ Vgl. J. P. Cunningham u. H. S. Taylor, J. chem. Physics 6, 359 [1938].

⁶⁾ Eine kritische Übersicht findet sich in 1. c. Fußnote 3 S. 20 ff.

wert von 87 kcal/Mol für die vier C—H-Bindungen des Methans. Für die atomare Bildungswärme des CH₃-Radikals ergibt sich hieraus:

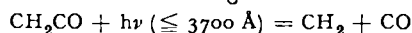
$$\begin{aligned} D_0(\text{CH}_4) &= 347,5 \\ -D_0(\text{CH}_3 \dots \text{H}) &= 106,5 \pm 2,5 \\ \hline D_0(\text{CH}_3) &= 241 \pm 2,5 \text{ kcal/Mol} \end{aligned}$$

Mit diesem Wert berechnet sich nun die Trennungsenergie der C—C-Bindung im Äthan zu

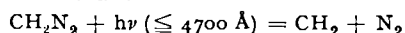
$$\begin{aligned} D_0(\text{C}_2\text{H}_6) &= 576,3 \\ -2 \cdot D_0(\text{CH}_3) &= 482 \pm 5 \\ \hline D_0(\text{H}_3\text{C} \dots \text{CH}_3) &= 94 \pm 5 \text{ kcal/Mol} \end{aligned}$$

ein Wert, der im Gegensatz zu Gl. (5) allen Erfahrungen über die Stabilität dieser Bindung gerecht wird.

Gehen wir nun zum CH₂-Radikal, dem Methylen über, so gibt es hier nur eine wesentlich kleinere Anzahl auswertbarer experimenteller Untersuchungen. Dies hat seinen Grund einmal darin, daß diese Radikale sehr unbeständig sind, indem sie mit Kohlenwasserstoffen und mit Wasserstoff sehr leicht Methyl-Radikale bilden und sich untereinander polymerisieren, und zum anderen darin, daß es nur eine sichere Methode gibt, um CH₂-Radikale herzustellen. Diese Methode ist die photochemische Zersetzung von Keten:



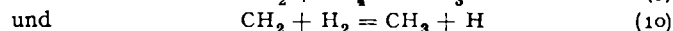
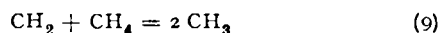
oder von Diazomethan:



u. zw. liegt die langwellige Grenze nachgewiesener Zersetzung beim Keten bei 3700 Å = 77 kcal⁷⁾, beim Diazomethan bei 4700 Å = 60 kcal⁸⁾. Hieraus läßt sich für die atomare Bildungswärme des Methylen-Radikals ein unterer Grenzwert ableiten:

$$D_0(\text{CH}_2) \geq 138 \text{ kcal/Mol}$$

Weitere Möglichkeiten zur Abschätzung dieses Wertes liefern die Reaktionen



Reaktion Gl. (9) tritt bei der thermischen Zersetzung des Methans oberhalb 1200° auf, wobei das Methan zunächst in CH₂ und Wasserstoff zerfällt und die CH₂-Radikale praktisch bei jedem Stoß mit weiteren Methan-Molekeln nach obiger Reaktion Methyl-Radikale bilden. Es hat daher erst sorgfältiger experimenteller Arbeit bedurft, um die CH₂-Radikale als Zwischenprodukte der Methan-Zersetzung überhaupt festzustellen⁹⁾. Jedenfalls ergibt sich aus verschiedenen Untersuchungen über die thermische Zersetzung des Methans für diese Reaktion eine Aktivierungsenergie von etwa 12 ± 5 kcal¹⁰⁾. Die Rückreaktion ist eine schwach exotherme Austauschreaktion zwischen Radikalen. Hierfür kann man erfahrungsgemäß eine kleine Aktivierungsenergie von 2—6 kcal ansetzen. Wir haben also:

$$\begin{aligned} \text{CH}_2 + \text{CH}_4 &= 2\text{CH}_3 - \frac{12 \pm 5 + 4 \pm 2}{=} \\ &= -8 \pm 5,5 \text{ kcal/Mol} \end{aligned}$$

Mit Hilfe der schon angegebenen atomaren Bildungswärmen des CH₄ und des CH₃ ergibt sich hieraus für diejenige des Methylen:

$$D_0(\text{CH}_2) = 142,5 \pm 7,5 \text{ kcal/Mol.}$$

Reaktion Gl. (10) wurde bei der photochemischen Zersetzung von Keten in Gegenwart von Wasserstoff untersucht¹¹⁾, mit einer ähnlichen Anordnung, wie sie oben beim Dimethylquecksilber besprochen wurde. Die Temperaturabhängigkeit der Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe aus den Methyl-Radikalen führte zu einer Aktivierungsenergie dieser Reaktion von 4 ± 2 kcal. Für die Rückreaktion kann, aus demselben Grunde wie oben, eine kleine Aktivierungsenergie von etwa 2 kcal angesetzt werden, so daß wir erhalten:

$$\begin{aligned} \text{CH}_2 + \text{H}_2 &= \text{CH}_3 + \text{H} - \frac{4 \pm 2 + 2 \pm 2}{=} \\ &= -2 \pm 3 \text{ kcal/Mol} \end{aligned}$$

woraus: $D_0(\text{CH}_2) = 140 \pm 4 \text{ kcal/Mol}$

Es gibt noch eine Reihe anderer Möglichkeiten zur Abschätzung der atomaren Bildungswärme des Methylen-Radikals,

die ähnliche Ergebnisselieferung¹²⁾. Man darf daher einen Wert von

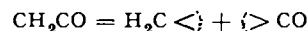
$$D_0(\text{CH}_2) = 142 \pm 5 \text{ kcal/Mol}$$

als zuverlässig ansehen.

Für das CH-Radikal läßt sich, wie bei den meisten zweiatomigen Molekeln, ein sicherer spektroskopischer Wert der Dissoziationsenergie von 80,0 kcal/Mol angeben²⁾. Die tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse zeigt folgendes Bild:

Atomare Bildungswärmen:	Trennungsenergien:
$D_0(\text{CH}_4) = 347,5 \text{ kcal/Mol}$	$D_0(\text{CH}_3 \dots \text{H}) = 106,5 \pm 2,5 \text{ kcal/Mol}$
$D_0(\text{CH}_3) = 241 \pm 2,5 \text{ kcal/Mol}$	$D_0(\text{CH}_2 \dots \text{H}) = 99 \pm 5,5 \text{ „ „}$
$D_0(\text{CH}_2) = 142 \pm 5 \text{ kcal/Mol}$	$D_0(\text{CH} \dots \text{H}) = 62 \pm 5 \text{ „ „}$
$D_0(\text{CH}) = 80,0 \text{ kcal/Mol}$	$D_0(\text{C} \dots \text{H}) = 80,0 \text{ „ „}$

Es tritt somit bei der dritten Dissoziationsstufe des Methans ein Minimum der Trennungsenergien auf. Lange Zeit war man der Ansicht, ein solches Minimum müsse bei der zweiten Dissoziationsstufe auftreten und das Methylen müsse eine verhältnismäßig beständige Molekel mit zweiwertigem Kohlenstoff sein, ähnlich wie man es sich beim Kohlenoxyd vorstellte. Nach dieser Theorie sollten sich z. B. bei der Aufspaltung des Ketens die beiden freiwerdenden Valenzelektronen eines jeden C-Atoms:



untereinander absättigen, d. h. ihre Spins antiparallel stellen und eine valenz-chemisch nicht mehr aktive, geschlossene Untergruppe bilden. Die Absättigungsenergie der beiden Elektronen, für die verschiedene Autoren 20—40 kcal/Mol schätzten¹³⁾, sollte dann die Abtrennung des H-Atoms aus dem CH₃ erleichtern und so das Minimum auf die zweite Dissoziationsstufe festlegen. Da sich diese Vorstellung beim Kohlenoxyd als irrig erwiesen hat (es sind dort noch 3 Elektronen des Kohlenstoffs an der Bindung beteiligt), läßt sie sich auch beim Methylen nicht aufrecht erhalten. Es folgt vielmehr aus der großen Reaktionsfähigkeit des Methylen und aus dem Ergebnis obiger Überlegungen, daß wir es hier mit einem echten Biradikal zu tun haben.

Die Tatsache, daß sich das Minimum bei der dritten Dissoziationsstufe befindet, hat noch eine interessante Folgerung. Für die Trennungsenergie der einfachen C—C-Bindung im Äthan waren oben 94 ± 5 kcal/Mol abgeleitet worden. Für die Trennungsenergie der Doppelbindung im Äthylen erhält man aus den atomaren Bildungswärmen des Äthylens und des Methylen-Radikals:

$$\begin{aligned} D_0(\text{C}_2\text{H}_4) &= 442 \\ -2D_0(\text{CH}_2) &= 284 \pm 10 \\ \hline D_0(\text{H}_2\text{C} \dots \text{CH}_2) &= 158 \pm 10 \text{ kcal/Mol} \end{aligned}$$

Für die Trennungsenergie der Dreifachbindung im Acetylen ergibt sich aus den atomaren Bildungswärmen des Acetylen und des CH-Radikals:

$$\begin{aligned} D_0(\text{C}_2\text{H}_2) &= 299 \\ -2D_0(\text{CH}) &= 160 \\ \hline D_0(\text{HC} \dots \text{CH}) &= 139 \text{ kcal/Mol} \end{aligned}$$

Die Trennungsenergie der Dreifachbindung ist also zwar größer als die der Einfachbindung, aber kleiner als die Trennungsenergie der Doppelbindung!

Dieses Ergebnis wird, so seltsam es anmutet, durch spektroskopische und photochemische Untersuchungen an Äthylen und Acetylen bisher bestätigt¹⁴⁾. Es deutet darauf hin, daß eine gegenseitige Absättigung von Valenzelektronen am Kohlenstoff-Atom erst eintritt, wenn an einem C-Atom drei Valenzelektronen frei sind, und daß die hierdurch gewonnene Absättigungsenergie die Abtrennung von CH-Radikalen herabsetzt, also für das Minimum bei der dritten Dissoziationsstufe des Methans und für die geringe Dissoziationsenergie des Acetylen verantwortlich ist.

In der Acetylen-Molekel selbst liegt natürlich eine echte Dreifachbindung vor, wie der Gang der Kraftkonstanten der C—C-Valenzschwingungen zeigt, die vom Äthan mit 5,62 dyn/cm über das Äthylen mit 8,67 dyn/cm zum Acetylen mit 15,6 dyn/cm ansteigen¹⁵⁾. Erst bei gegenseitiger Entfernung der beiden CH-Radikale aus der Acetylen-Molekel dürfte bei einem gewissen Abstand eine Umordnung von Valenzelektronen der CH-Radikale, d. h. ein Übergang auf einen die Potentialmulde des Acetylen kreuzenden Abstoßungsast eintreten.

Eingeg. 30. Mai 1944. [A. 34.]

⁷⁾ R. G. W. Norrish, H. G. Crone u. O. Saltmarsh, J. chem. Soc. [London] 1933, 1533; R. G. W. Norrish, Trans. Faraday Soc. 30, 103 [1934]; W. F. Ross u. G. B. Kistiakowsky, J. Amer. chem. Soc. 56, 1112 [1934].

⁸⁾ F. W. Kirkbride u. R. G. W. Norrish, J. chem. Soc. [London] 1933, 119; R. G. W. Norrish, Trans. Faraday Soc. 30, 103 [1934]; T. G. Pearson, R. H. Purcell u. G. S. Saigh, J. chem. Soc. [London] 1938, 409.

⁹⁾ L. Belchets, Trans. Faraday Soc. 30, 170 [1934]; L. Belchets u. E. K. Rideal, J. Amer. chem. Soc. 57, 1168 [1935].

¹⁰⁾ Vgl. F. O. Rice u. M. D. Dooley, ebenda 58, 2747 [1934], sowie l. c. Fußnote 3 S. 28 f.

¹¹⁾ C. Rosenblum, J. Amer. chem. Soc. 60, 2819 [1938]; R. F. Barrow, T. G. Pearson u. R. H. Purcell, Trans. Faraday Soc. 35, 880 [1939].

¹²⁾ Vgl. l. c. Fußnote 3 S. 27 ff.

¹³⁾ Vgl. l. c. Fußnote 3 S. 33.

¹⁴⁾ Vgl. H. Hemkin u. M. Burton, J. chem. Physics 8, 297 [1940] (Acetylen), sowie l. c. Fußnote 3 S. 40 f.

¹⁵⁾ K. W. F. Kohlrausch: Der Smekal-Raman-Effekt, Berlin 1931, Erg.-Bd. 1938.