

er schwer löslich. Auch in reinem Zustand besitzt er schwach gelbe Färbung. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt er bei 196—197° (korr.) nach geringem Verfärben.

Quecksilber-di-[*p*-amino-benzoesäure]-äthylester<sup>1)</sup>,  
 $\text{Hg}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{COO C}_2\text{H}_5)]_2$ .

2 g Chlorquecksilber *p*-amino-benzoesäure-äthylester<sup>2)</sup> werden mit einer Lösung von 5 g Natrium-thiosulfat in 20 ccm Wasser übergossen, wobei sich bei leichtem Erwärmen der Ester größtenteils löst; doch bevor diese Lösung beendet ist, beginnt bereits die Ausscheidung eines flockigen Niederschlags. Nach eintägigem Stehen wird abgesaugt und der Diester in Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute ist mit 1.3 g nahezu quantitativ. Die Verbindung löst sich gut in Eiseigäther; man erhält sie in schönen Nadeln, wenn man in Benzol aufnimmt und noch warm mit Petroläther versetzt. Wie der entsprechende Anthranilsäureester besitzt auch diese Verbindung gelbliche Farbe. Schmp. 176° (korr.).

0.2511 g Sbst.: 0.3781 g CO<sub>2</sub>, 0.0970 g H<sub>2</sub>O. — 0.2798 g Sbst.: 0.1227 g HgS.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Hg (528.2). Ber. C 40.89, H 3.82, Hg 37.86.

Gef. » 41.07, » 4.32, » 37.79.

Über die diesen Estern entsprechenden Quecksilberdicarbonsäuren, besonders die Quecksilber-disalicylsäuren, gedenken wir demnächst zu berichten.

## 75. K. Fajans: Die Energie der Atombindungen im Diamanten und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

[Aus der physik.-chem. Abtlg. des Chem. Labor. der Bayer. Akad. der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 10. Januar 1920.)

### 1. Einleitung.

Dank den Aufschlüssen, welche die letzten Jahre über die Struktur der Krystalle und der Atome gebracht haben, hat kürzlich auch die Thermochemie polar gebauter, salzartiger Verbindungen eine wesentliche Förderung erfahren. Es ist jetzt mit Sicherheit erwiesen, daß in Krystallen vom Typus des Kochsalzes die Ecken des Gitters abwechselnd durch positive Metallionen und negative Halogenionen

<sup>1)</sup> Experimentell bearbeitet von Dr. E. Liese.

<sup>2)</sup> B. 52, 1785 [1919].

besetzt sind. Darauf basierend hat M. Born<sup>1)</sup> eine neue thermochemische Größe eingeführt, die Gitterenergie des Krystalles, welche definiert wird durch die Energie, die bei der Bildung des Krystalles aus seinen freien, gasförmigen Ionen zu gewinnen wäre. Born hat auch den Weg angegeben, wie man diese Größe für Alkalihalogenide und für manche andere Salze aus ihrem Molekularvolumen berechnen kann. Die Bohrsche Theorie der Spektrallinien erlaubt weiterhin, aus spektroskopischen Daten eine andere wichtige Energiegröße genau zu berechnen, deren Bedeutung für thermochemische Betrachtungen ebenfalls zuerst von Born erkannt worden ist: Es ist der Energieverbrauch, der zur Spaltung eines Wasserstoffatoms oder Metaldampfatoms in ein freies, gasförmiges Ion und ein Elektron nötig ist, d. h. die Ionisierungsarbeit<sup>2)</sup> des betreffenden Atoms.

Die Bornsche Theorie wurde vom Verfasser<sup>3)</sup> an der Hand genauer thermochemischer Daten einer näheren Prüfung unterzogen und in erster Annäherung bestätigt gefunden<sup>4)</sup>. Dadurch ist man in der Lage, komplizierte thermische Effekte, wie es etwa die Bildungswärme des Kochsalzes aus metallischem Natrium und gasförmigem Chlor ist, in eine Reihe von einzeln zahlenmäßig angebbaren Wärmetönungen folgender einfacher Vorgänge zu zerlegen<sup>5)</sup>: Der Verdampfung des Natriummetalles, der Ionisierung seines Dampfes, der Dissoziation des Chlorgases in Atome, der Vereinigung der Chloratome mit den von Natriumatomen abgetrennten Elektronen und der Vereinigung der erhaltenen positiven Natrium-Ionen mit den negativen Chlor-Ionen zu kristallisiertem Natriumchlorid.

Eine ähnliche Zerlegung in Einzeleffekte ist auch in der Thermochemie der stark dissoziierten Lösungen möglich geworden mit Hilfe der vom Verfasser<sup>6)</sup> angegebenen Lösungswärme der freien, gasförmigen Ionen im Wasser (Hydratationswärme der Ionen). So kann man jetzt die Lösungswärme des Kochsalzes als die Differenz zweier Größen betrachten: Des von Born berechneten Wärmeverbrauches bei der Dissoziation des Krystalles in gasförmige Natrium- und Chlor-Ionen und der Hydratationswärme dieser beiden Ionen.

<sup>1)</sup> Verh. d. D. Phys. Ges. **21**. 13 [1919].

<sup>2)</sup> Vgl. die grundlegenden Arbeiten von J. Franck und G. Hertz. Phys. Zs. **20**, 139 [1919].

<sup>3)</sup> K. Fajans, Verh. d. D. Phys. Ges. S. 539.

<sup>4)</sup> Vergl. auch F. Haber, ebenda S. 750.

<sup>5)</sup> Born, ebenda S. 679; Fajans, ebenda S. 714.

<sup>6)</sup> K. Fajans, ebenda S. 549; M. Born, Z. f. Physik **1**, 45 [1920].

Diese thermochemischen Ergebnisse sind zunächst nur auf salzartige, aus Ionen bestehende Verbindungen anwendbar, wie ja überhaupt die moderne Lehre von dem Atombau und namentlich die von W. Kossel<sup>1)</sup> über Molekülstruktur entwickelten Ansichten nur bei heteropolaren Stoffen vielversprechende Ausblicke für die Deutung chemischer Erscheinungen eröffnet haben. Das Verständnis der homöopolaren Kohlenstoffverbindungen ist durch die neueste Entwicklung noch nicht nennenswert gefördert worden. Nun ist aber der Versuch, die bei organischen Verbindungen zumeist gemessene thermochemische Größe, nämlich die Verbrennungswärme, in einfachere Effekte zu zerlegen, schon vor mehr als 30 Jahren von Julius Thomsen<sup>2)</sup> unternommen worden. Betrachten wir z. B. die Verbrennung des gasförmigen Propane ( $C_3H_8$ ) mit Sauerstoffgas zu  $CO_2$  und  $H_2O$ . Man kann sich mit Thomsen den dabei resultierenden Wärmeeffekt zerlegt denken in den Energie-Verbrauch, der nötig ist, um die acht Bindungen C—H und die zwei Bindungen C—C zu lösen, und in den Energie-Gewinn, der bei der Verbrennung von acht freien Wasserstoffatomen und von drei freien Kohlenstoffatomen erzielt wird. Man gelangt so zu einer Gleichung mit 4 Unbekannten. Auf Homologe des Propane angewandt, führt diese Betrachtung zu weiteren Gleichungen mit denselben vier Unbekannten, doch war es aus gleich zu erläuternden Gründen bis jetzt nur möglich, je zwei von einander unabhängige Gleichungen zu gewinnen, so daß die einzelnen Unbekannten auf diesem Wege nicht zu ermitteln waren.

Auch in dieser Frage läßt sich jetzt ein Fortschritt erzielen, wenn man die Thomsensche Betrachtung auf den Diamanten ausdehnt, über dessen Struktur man seit kurzem genau orientiert ist. Nach den bekannten röntgenometrischen Untersuchungen von W. H. und W. L. Bragg<sup>3)</sup> nimmt im Diamanten jedes C-Atom die Mitte eines regulären Tetraeders ein, in dessen Ecken vier andere C-Atome sich befinden, die mit jenem in völlig gleicher Weise verbunden sind. Die in gesättigten, aliphatischen Verbindungen zum Ausdruck kommende Vierwertigkeit des Kohlenstoffes findet man also auch im Diamanten wieder, und es lag nahe<sup>4)</sup>, die Kräfte, durch welche die C-Atome im Diamanten zusammengehalten werden, mit chemischen Kräften zu vergleichen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Physik **49**, 229 [1916]; Die Naturwissenschaften **7**, 339 [1919],

<sup>2)</sup> Ph. Ch. **1**, 369 [1887]; Thermochem. Untersuch. Bd. IV [1886]; Z. a. Ch. **40**, 184 [1904].

<sup>3)</sup> Z. a. Ch. **90**, 227 [1915].

<sup>4)</sup> Vergl. z. B. P. Debye und P. Scherrer, Phys. Zs. **18**, 301 [1917].

Wie nun in der vorliegenden Arbeit bewiesen wird (Abschnitt 5), ist eine Bindung zwischen zwei Atomen im Diamanten in der Tat energetisch sehr annähernd gleich einer solchen Bindung zwischen zwei C-Atomen in einem gesättigten Kohlenwasserstoff oder, allgemeiner ausgedrückt, energetisch gleich einer einfachen Kohlenstoffbindung in einer aliphatischen Verbindung. Aus Gründen, die im Abschnitt 5 und 7 erläutert sind, wird das von Thomsen aufgeworfene Problem für gesättigte Kohlenwasserstoffe lösbar, wenn es gelingt, die Spaltungswärme des Diamanten zu einatomigem Kohlenstoffdampf (Sublimationswärme des Diamanten) zu ermitteln. Da ferner letztere Größe (Abschnitt 6) sich schätzungsweise angeben läßt, dürfen die für die einzelnen Glieder der Thomsenschen Zerlegung in dieser Abhandlung (Abschnitt 6 und 7) erhaltenen Resultate der Größenordnung nach als richtig angesehen werden.

Es sei schon an dieser Stelle erwähnt, daß ich die Anregung zu den folgenden Betrachtungen einer vor kurzem erschienenen Abhandlung von A. v. Weinberg<sup>1)</sup> verdanke, auf dessen Ausführungen in dessen erst am Schluß der Arbeit eingegangen werden soll.

## 2. Zerlegung der Verbrennungswärmen.

Es sind von verschiedenen Autoren etwas von einander abweichende Zerlegungsmethoden angewandt worden, die sich hauptsächlich durch die Zahl der eingeführten Glieder der Zerlegung unterscheiden<sup>2)</sup> Wir wollen uns hier zunächst auf die Betrachtung gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe und des Diamanten beschränken und werden die in der Einleitung erwähnten vier Glieder durch folgende Symbole ausdrücken:

- x — Bildungswärme einer Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung ( $C-H$ )<sup>3)</sup>;
- y — Bildungswärme einer einfachen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ( $C-C$ )<sup>3)</sup> in Verbindungen;
- y' — dasselbe im Diamanten;
- v — Bildungswärme des flüssigen Wassers aus 1 g-Atom atomaren Wasserstoffes und molekularem Sauerstoff;
- z — Bildungswärme gasförmiger Kohlensäure aus 1 g-Atom atomaren Kohlenstoffes (d. h. aus einatomigem Kohlenstoffdampf) und molekularem Sauerstoff.

Alle Größen werden in Kilogramm-Kalorien (k-cal) ausgedrückt und beziehen sich, wenn nicht anderes erwähnt ist, auf ein Mol, d. h. es werden unter einer Bindung  $6,06 \times 10^{23}$  Bindungen verstanden.

<sup>1)</sup> B. 52, 1501 [September 1919].

<sup>2)</sup> Außer J. Thomsen l. c. vergl. W. Nernst, Theoretische Chemie S. 348 [1913]; W. Swientoslawski, Ph. Ch. 65, 513 [1909]; 67, 78 [1909]; 72, 49 [1910]. <sup>3)</sup> Hinsichtlich eines richtigeren Symbols vergl. Abschnitt 8.

Die Bildungswärme einer Bindung ist dem absoluten Betrage nach gleich, dem Vorzeichen nach entgegengesetzt der Energie, die zur Spaltung der Bindung verwandt werden muß. Energieabgabe nach außen wird positiv, Energieverbrauch negativ gerechnet.

Die in dieser Arbeit benutzten Verbrennungswärmen (Abkürzung V.-W.) sind in der Tabelle 1—3 zu finden. Wenn nicht anderes angegeben ist, sind die Zahlen der kritischen Zusammenstellung von W. Roth in den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen. Die Angaben gelten für die Verbrennung bei konstanten Volumen<sup>1)</sup>. Alle Betrachtungen beziehen sich auf die freien Moleküle der Verbindungen, d. h. auf den Gas- bzw. Dampfzustand. Wenn bei der Bestimmung der V.-W. der Stoff als Flüssigkeit angewandt worden ist, wurde zu der ermittelten Zahl die Verdampfungswärme addiert, deren in Tabelle 3 angegebene Werte ebenfalls den Landoltschen Tabellen entstammen. In der letzten Spalte der Tabelle 1 ist B. die Abkürzung für Berthelot, Th. für Thomsen.

Tabelle 1.

Verbrennungswärme in k-cal/Mol bei konst. Volumen.

Stoff	Formel	Verbr.- Wärme	$\Delta$ v. w. für CH <sub>2</sub>	Beobachter
Diamant . . . .	C	94.31; 94.42		B.; R. <sup>2)</sup>
Methan . . . .	CH <sub>4</sub>	212.4; 210.8	158.5; 158.2	B.; Th.
Äthan . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	370.9; 369.0	155.8; 158.5	B.; Th.
Propan . . . .	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	526.7; 527.5	158.6	B.; Th.
Tetramethylmethan	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	844.8		Th.

Man kann nach dem Vorbilde von Thomsen mit Hilfe der oben definierten vier Größen die Verbrennungswärmen von Propan und Äthan durch die Gleichungen 1) und 2) ausdrücken:

$$-8x + 8v - 2y + 3z = 526.7 \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$$-6x + 6v - y + 2z = 370.9 \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

$$-2x + 2v - y + z = 155.8 \text{ k-cal} \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

Zieht man Gleichung 2) von Gleichung 1) ab, so resultiert die Gleichung 3), die den Zuwachs der V.-W. bei der Vergrößerung der Molekel um eine CH<sub>2</sub>-Gruppe ausdrückt: es sind ja für jede hinzukommende CH<sub>2</sub>-Gruppe 2 Bindungen C—H (—2x) und eine

<sup>1)</sup> Wenn die Bestimmung bei konst. Druck erfolgte, geschah die Umrechnung in bekannter Weise; vergl. z. B. W. Nernst, Theoretische Chemie, S. 631 [1913].

<sup>2)</sup> W. Roth, Ztschr. f. Elektrochem. 21, 1 [1915].

Bindung C—C (—y) mehr zu lösen, 2 H-Atome (2v) und 1 C-Atom (z) mehr zu verbrennen. Die Berechtigung der obigen Zerlegung erhellt daraus, daß, wie Gleichung 3) verlangt, in einer homologen Reihe eine Vermehrung um eine CH<sub>2</sub>-Gruppe bekanntlich stets annähernd dieselbe (154—158 k-cal.) Veränderung der V.-W. bedingt. Da z und v von der untersuchten Verbindung unabhängig sind, bedeutet dieses Resultat, daß die Größe  $y + 2x$  nur geringen Variationen unterworfen ist. Die einfachste Deutung besteht dann in der Annahme, daß auch y und x einzeln in erster Annäherung konstant sind, d. h. daß sowohl die Energie<sup>1)</sup> einer einfachen C—C-Bindung als auch die einer C—H-Bindung in verschiedenen gesättigten aliphatischen Verbindungen nahezu dieselbe ist. Die beobachteten kleinen Schwankungen sind zum Teil auf Messungsfehler zurückzuführen, zum Teil dürften sie von gewissen Einflüssen der Konstitution herrühren.

Bei dem Vergleich einer C-C-Bindung im Diamanten mit einer solchen in Kohlenwasserstoffen ist zu berücksichtigen, daß, während beim ersten von jedem C-Atom vier gleiche C-C-Bindungen ausgehen, in letzteren in den allermeisten Fällen ein C-Atom außer mit anderen C-Atomen noch mit H-Atomen verbunden ist. Daß durch diesen Unterschied die Energie einer C-C-Bindung, wenn überhaupt<sup>2)</sup>, so jedenfalls nur sehr wenig beeinflußt wird, ergibt die Betrachtung des Tetramethyl-methans, in dem ein C-Atom wie im Diamanten mit vier anderen C-Atomen verbunden ist und dessen V.-W. = 844.8<sup>3)</sup> um  $633 = 4 \times 158$  größer als die des Methans ist. Es entspricht also einer Zunahme um eine CH<sub>2</sub>-Gruppe bei der Bindungsart im Tetramethyl-methan dieselbe Änderung der V.-W. um 158 k-cal., die auch bei nicht verzweigten Ketten auftritt. Dasselbe Resultat ergibt der Vergleich von n-Octan mit den beiden Dimethyl-hexanen der Tabelle 2, die nach Th. W. Richards und R. H. Jesse<sup>4)</sup> keine sicher verschiedene V.-W. zeigen, obwohl letztere zwei C-Atome enthalten, die statt mit zwei mit drei anderen verbunden sind und vier Methylgruppen statt zwei aufweisen. Man ist also zu folgendem Schluß berechtigt: die Energie einer C-C-Bindung in Kohlenwasserstoffen ist praktisch unabhängig davon, ob an die

<sup>1)</sup> Wenn hier und weiter von der »Energie einer Bindung« gesprochen wird, so ist darunter meistens die bei der Entstehung der Bindung aus freien, unendlich entfernten Atomen entwickelte Energie verstanden, d. h. die in der Bindung enthaltene negative potentielle Energie.

<sup>2)</sup> Vergl. Abschnitt 5.

<sup>3)</sup> Die betreffende Messung von Thomsen ist nicht sehr genau.

<sup>4)</sup> Am. Soc. 32, 268 [1910].

Man ersieht leicht, weshalb obige Gleichungen nicht lösbar waren, solange man sie nur auf Verbindungen angewandt hatte. Da die Glieder einer homologen Reihe sich stets um eine oder mehrere  $\text{CH}_2$ -Gruppen voneinander unterscheiden, müssen die für die zahlreichen gesättigten Kohlenwasserstoffe aufstellbaren Gleichungen sich aus Gleichungen 1) oder 2) und Gleichung 3) ableiten lassen mit der Genauigkeit, mit welcher die der ganzen Zerlegung zugrunde liegende Annahme der Additivität der V.-W. gilt. Man kann somit auf diese Weise nur je zwei unabhängige Gleichungen mit den angeführten vier Unbekannten aufstellen. Man mußte sich deshalb bis vor kurzem bei Betrachtung der gewonnenen Gleichungen mit der Eliminierung der einen oder anderen Unbekannten begnügen. Von den so von Thomsen abgeleiteten Ausdrücken interessiert uns hier nur einer, nämlich  $z - 2y$ , der, wie gleich gezeigt wird, einer einfachen chemischen Deutung fähig ist, er ist nämlich mit der Verbrennungswärme des Diamanten vergleichbar. Wir wollen deshalb näher den Zahlenwert betrachten, den man für diesen Ausdruck aus verschiedenen Beobachtungen erhält.

Eliminiert man aus Gleichung 1 und 2  $v$  und  $x$ , die stets mit gleichen Koeffizienten auftreten, so erhält man:

Benutzt man in Gleichung 1) und 2) statt der Werte von Berthelot (diejenigen von Thomsen, so resultiert in Gleichung 4) der Zahlenwert 106.5. Daraus ersieht man schon, wie empfindlich die Funktion  $z - 2y$  gegen kleine Versuchsfehler ist. Thomsen findet, daß seinen Messungen der V.-W. von niedrigen Kohlenwasserstoffen am besten der Wert 106 entspricht, während Swientoslawski (l. c.) dafür 105 k-cal. berechnet.

Es seien noch die Messungen von Th. W. Richards und seiner Mitarbeiter herangezogen, die mit besonderer Sorgfalt die V.-W. von 5 verschiedenen Octanen (vergl. Tabelle 2) bestimmt haben, wofür im Mittel 1308 k-cal. resultiert. Leider liegen von demselben Forscher keine anderen Bestimmungen bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen vor. Man kann aber versuchen, aus seinen Messungen an Benzol-Derivaten einen Wert für  $\text{CH}_2$  abzuleiten und das erhaltene Resultat mit der V.-W. des Octans kombinieren.

Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, resultiert für  $\text{CH}_2$  aus dem Unterschied zwischen Benzol und Toluol 155.8, zwischen letzterem und Äthyl-benzol 154.7, zwischen diesem und *n*-Propyl-benzol 155.3. Diese Werte sind merklich kleiner als die aus den Messungen von Berthelot und Thomsen

Tabelle 2.

Verbrennungswärme<sup>1)</sup> isomerer Octane in k-cal./Mol. bei konst. Volumen.

Stoff	Formel	Verdampf.- Wärme	Verbr.- Wärme flüssig	Verbr.- Wärme dampförm.
<i>n</i> -Octan . . . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	8.12	1300.5	1308.6
2-Methyl-heptan . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	7.88	1301.9	1309.8
2.5-Dimethyl-hexan .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$	7.65	1299.2	1306.9
3.4-Dimethyl-hexan .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	7.88	1299.7	1307.6
3-Athyl-hexan . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	7.88	1298.3	1306.2
Mittelwert f. d. Octane				1307.8

Tabelle 3.

Verbrennungswärme in k-cal./Mol. bei konstantem Volumen.

Stoff	Formel	Verdampf.- Wärme <sup>2)</sup>	Verbr.- Wärme flüssig	Verbr.- Wärme dampförm.	$\Delta v. w.$ für $\text{CH}_2$	Beob- achter
Benzol . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_6$	7.45	780.0	787.4	155.8	R. u. B. <sup>3)</sup>
Toluol . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$	7.99	935.2	943.2	154.7	R. u. D. <sup>4)</sup>
Athyl-benzol . .	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	8.14	1089.8	1097.9	155.3	R. u. B. <sup>3)</sup>
<i>n</i> -Propyl-benzol .	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CH}_3$	8.62	1244.6	1253.2		» » »

beim Vergleich der aliphatischen Kohlenwasserstoffe resultierenden (bis ca. 158). Wäre diese Abweichung nur auf den Einfluß des Benzolkerns zurückzuführen, so müßte mit der Verlängerung der Seitenkette wegen der Schwächung dieses Einflusses der Wert für  $\text{CH}_2$  steigen, was bei den betrachteten drei Zahlen nicht zu bemerken ist. Rechnet man also mit dem Mittelwert 155.3, so erhält man

$$- 2x + 2v - y + z = 155.3 \quad . . . . . (3a)$$

$$- 18x + 18v - 7y + 8z = 1307.8$$

$$z - 2y = 89.9 \text{ k-cal.}$$

<sup>1)</sup> Nach Th. W. Richards und R. H. Jesse, l. c. von W. Roth in den Tabellen von Landolt-Börnstein umgerechnet.

<sup>2)</sup> Von Richards und Jesse aus dem Siedepunkt nach der Troutonschen Formel berechnet.

<sup>3)</sup> Th. W. Richards und F. Barry, C. 1915, II, 403.

<sup>4)</sup> Th. W. Richards und H. Lewis, C. 1918, I, 619.

Da Gleichung 3a) mit 9 multipliziert wird, beeinflußt eine kleine Unsicherheit ihres Zahlenwertes den Wert von  $z - 2y$  sehr stark. Vereinigt man den Richardschen Mittelwert für Octane mit dem Mittelwert 370<sup>1)</sup> aus den von Berthelot und Thomsen für Äthan erhaltenen Resultaten, so bekommt man für  $z - 2y = 99$ .

Wir sehen also, daß bei Betrachtung der von mehreren Beobachtern an verschiedenen Stoffen gemessenen V.-W. für  $z - 2y$  Werte resultieren, die zwischen den Grenzen 90 und 106.5 liegen. Die Schwankungen dürften auch hier ähnlich wie bei dem Wert für  $\text{CH}_2$  außer durch Messungsfehler zum Teil durch nicht vollkommene Konstanz der Größe  $y$  bedingt sein. Man kann somit schreiben:

$$\underline{z - 2y = 98 \pm 8^2)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4a).$$

#### 4. Verbrennungswärme des atomaren Wasserstoffs.

Von den eingeführten vier Unbekannten können wir eine, nämlich  $v$  aus der jetzt annähernd bekannten Dissoziationswärme des molekularen Wasserstoffgases ohne weiteres ermitteln. Es ist zuerst I. Langmuir<sup>3)</sup> gelungen, eine Dissoziation von Wasserstoff in Atome bei den hohen Temperaturen eines Wolframdrahtes zu erzielen und die Abhängigkeit des Dissoziationsgrades von der Temperatur zu bestimmen. Daraus ermittelte er die Dissoziationswärme pro Mol.  $\text{H}_2$  zu 84 k-cal. Rechnungen von T. Isnardi<sup>4)</sup> führten zu dem Wert 95, und man rechnete meistens mit der abgerundeten Zahl von 100 k-cal. Nun haben neuerdings J. Franck, P. Knipping und Thea Krüger<sup>5)</sup> durch Elektronenstoß verschiedene Ionisierungsarten des Wasserstoffgases erreicht und aus Messungen der dazu nötigen Energiezufuhr und gewissen optischen Daten auf drei von einander unabhängigen Wegen den Energieverbrauch bei der Dissoziation des Wasserstoffgases in Atome zu  $81.3 \pm 5.7$  k-cal./Mol. gefunden. Daraus und aus der Bildungswärme 67.5 k-cal./Mol.<sup>6)</sup> des flüssigen Wassers aus Wasserstoff- und Sauerstoffgas findet man

<sup>1)</sup> Aus derselben Kombination erhält man für den Zuwachs um eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe  $\frac{1308 - 370}{6} = 156.3$ .

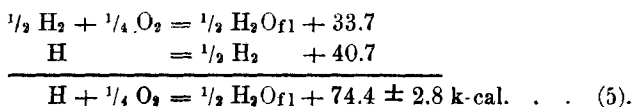
<sup>2)</sup> Damit sollen nur die bei guten Messungen auftretenden größten Schwankungen der Größe  $z - 2y$  ausgedrückt werden. Die Zahl 98 ist nicht als wahrscheinlichster Mittelwert aufzufassen.

<sup>3)</sup> Z. El. Ch. 23, 417 [1917].

<sup>4)</sup> Ebenda 21, 405 [1915].

<sup>5)</sup> Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 729 [1919].

<sup>6)</sup> Dieser Wert gilt für konst. Volumen, bei konstantem Druck ist die entsprechende Zahl 68.4.



Man erhält also

$$v = 74.4 \pm 2.8 \text{ k-cal.} \quad (5).$$

### 5. Verbrennungswärme des Diamanten und die Energie seiner Valenzkräfte.

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, gelangt man zu der Lösung der Gleichungen, wenn man die Thom'sensche Betrachtung auf den Diamanten ausdehnt. Für die Verbrennungswärme des Diamanten ist, wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, von zwei Autoren nahezu derselbe Wert erhalten worden. Wir werden die jedenfalls sehr genaue Zahl von W. Roth 9.44 k-cal./g-Atom benutzen. Diese V.-W. kann man als algebraische Summe zweier Energiegrößen betrachten: des Wärmeverbrauches bei Überführung des Diamanten in den Zustand des einatomigen Kohlenstoffdampfes (Sublimationswärme des Diamanten) und der Verbrennungswärme z des Dampfes zu  $\text{CO}_2$ . Um einen Diamantkrystall in getrennte Atome zu zerlegen, muß man alle zwischen diesen bestehenden Bindungen spalten. Wie in der Einleitung ebenfalls bereits erwähnt wurde, ist im Diamanten jedes C-Atom mit vier anderen in gleicher Weise verbunden, und es wurde in Abschnitt 2 der Energieverbrauch beim Lösen einer solchen Bindung mit  $y'$  bezeichnet. Um nun zu erfahren, wie groß die betrachtete Sublimationswärme ist, muß berücksichtigt werden, daß von jedem Atom vier Bindungen ausgehen und jede Bindung in zwei Atomen endet, so daß auf 1 Atom zwei Bindungen entfallen und somit die Sublimationswärme des Diamanten durch  $2y'$  ausgedrückt wird<sup>1)</sup>.

Diese einfache Betrachtung wird durch die Fig. 1 veranschaulicht und präzisiert. Die Figur gibt eine schematische Darstellung der beim Diamanten auftretenden Bindungsverhältnisse und stellt zugleich, wenn auch nicht ganz exakt, die Ansicht eines kleinen räumlichen Modells der Diamantstruktur dar, das senkrecht zu der (110) Ebene des Krystalls betrachtet wird<sup>2)</sup>. Die Kreise stellen die Atome vor, die ausgezogenen Linien die Atombindungen. Die in der Nähe der meisten Atome gezeichneten gestrichelten Linien zeigen, daß, um das betreffende Atom abzutrennen, zwei Bindungen durchgeschnitten

<sup>1)</sup> Kraftwirkungen zwischen entfernteren Atomen sind bei dieser Betrachtung vernachlässigt; vgl. den Schluß dieses Abschnittes.

<sup>2)</sup> Vergl. W. H. und W. L. Bragg, Z. a. Ch. 90, 227 [1915]; E. Marx, Handbuch der Radiologie Bd. V, Fig. 236.

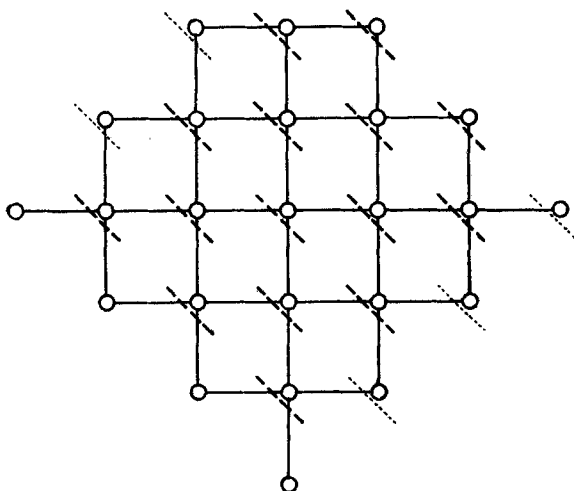


Fig. 1.

werden müssen. Man sieht aber am Rande (an der freien Oberfläche) des Krystalls eine gewisse Anzahl von Atomen, zu deren Abtrennung nur eine Bindung (punktirierte Linien) gelöst werden muß, oder die schon beim Los-trennen ihrer Nachbarn frei geworden sind (keine Linie). Daraus folgt, daß bei einem Krystall von endlichen Ausdehnungen stets weniger als durch-schnittlich 2 Bindungen pro Atom gelöst werden müssen; je größer aber der Krystall ist, umso kleiner das Verhältnis der an der Oberfläche liegenden Atome zu der Gesamtzahl, umso kleiner auch die Abweichung von der Zahl 2. Man kann leicht zeigen, daß schon bei ganz winzigen Krystallen, die nur etwa  $10^8$  Atome ( $2 \times 10^{-15}$  g) enthalten<sup>1)</sup>, diese Abweichung unter 1 ‰ fällt und somit bei normalen Versuchsbedingungen auf die Sublimationswärme bezw. die V.-W. des Diamanten keinen meßbaren Einfluß ausüben kann<sup>2)</sup>.

Man erhält somit:

$$z - 2y' = 94.4 \text{ k-cal.} \quad (6).$$

Die Gleichung 4a) und 6 haben dieselbe Form und unterscheiden sich nur dadurch, daß in der zweiten statt der Energie  $y$  einer C-C-Bindung in Kohlenwasserstoffen die entsprechende Energie  $y'$  im Dia-manten auftritt. Zieht man 6) von 4a) ab, so erhält man

$$2y' - 2y = 4 \pm 8 \text{ k-cal.}$$

oder

$$y' - y = 2 \pm 4 \text{ k-cal.} \quad (7).$$

<sup>1)</sup> Da 12 g Kohlenstoff  $6.06 \times 10^{23}$  Atomen entspricht.

<sup>2)</sup> Bei amorpher Kohle hingegen, die nach P. Debye und P. Scherrer Graphit-Teilchen mit einer nur kleinen Anzahl von Atomen vorstellt, muß dieser Einfluß ins Auge gefaßt werden und ist für die etwas größere Ver-brennungswärme der amorphen Kohle im Vergleich zu Graphit verantwortlich zu machen. Näheres vergl. K. Fajans, Z. f. Physik. 1, 115, [1920].

Gleichung 7 besagt, daß die Bildungswärmen einer Bindung C-C in gesättigten Kohlenwasserstoffen einerseits und im Diamanten andererseits nahezu gleich sind. Ein etwaiger Unterschied ist von derselben Größenordnung wie die Schwankungen dieser Bildungswärme, wie sie sich durch Betrachtung verschiedener Verbindungen ergeben. Da, wie gleich gezeigt wird,  $y'$  von der Größenordnung 100 k-cal. ist, beträgt die größte festgestellte Differenz zwischen  $y'$  und  $y$  von etwa 6 k-cal. nur wenige Prozente des ganzen Betrages.

Es ist jedoch nicht zu verkennen, daß die meisten<sup>1)</sup> aus der Betrachtung der Verbindungen (besonders der niedrigen Kohlenwasserstoffe) abgeleiteten (Abschnitt 3) Werte von  $z - 2y$  über dem für den Diamanten geltenden ( $z - 2y'$ ) liegen. Dies dürfte kein durch Messungsfehler allein bedingter Zufall sein und wäre somit dahin zu deuten, daß  $y'$  etwas größer als  $y$  ist.

Zwei Möglichkeiten kann man für die Erklärung dieses Verhaltens heranziehen. Erstens wäre daran zu denken, daß zur Spaltung einer C-C-Bindung doch etwas mehr Energie nötig ist, wenn an ihre C-Atome statt der H-Atome weitere C-Atome gebunden sind. Eine gewisse Andeutung in dieser Hinsicht kann man darin erblicken, daß die isomeren Octane (Tab. 2), die zwei tertiäre C-Atome enthalten, eine etwas kleinere V. W. zeigen, als die anderen<sup>2)</sup>. Doch liegen die Unterschiede zu nahe an der Fehlergrenze, um sichere Schlüsse zu ermöglichen.

Mehr Gewicht möchte ich einer anderen Deutung zuschreiben, die durch eine ähnliche Betrachtung von A. v. Steigör (vergl. seine in diesem Heft der Ber. abgedruckte Arbeit) beim Graphit und aromatischen Kohlenwasserstoffen nahe gelegt wird. In Dampfmolekülen der Verbindungen sind die Valenzkräfte nicht vollkommen abgesättigt, sondern es bleiben an der Peripherie kleine Restbeträge der Kräfte übrig, denen bereits die van der Waalssche Gleichung Rechnung trägt, und die bei der Verflüssigung und beim Erstarren der Verbindungen zur Wirkung gelangen. Es ist also beim Aufspalten eines solchen Dampfmoleküls in Atome eine kleinere Arbeit zu leisten, als dies bei vollkommener Absättigung der Kräfte der Fall wäre. Man könnte so verstehen, weshalb  $y$  kleiner ist als  $y'$ , denn es sind zwar auch an der Oberfläche eines Diamantkrystals Restaffinitäten anzunehmen, doch ist, wie oben gezeigt wurde, bei den im Vergleich zu den Molekülen der Verbindungen außerordentlich großen Dimensionen eines Diamantkrystals die Zahl der an seiner Oberfläche liegenden Atome gegen die Gesamtzahl verschwindend klein. Die Affinität eines im Inneren des Krystals liegenden von allen Seiten umschlossenen Atoms ist aber natürlich als abgesättigt zu

<sup>1)</sup> Eine Ausnahme bildet nur der aus den Richardsschen Messungen unter Heranziehung der Benzolderivate abgeleitete Wert 90.

<sup>2)</sup> Der in der Tabelle 2 für 3-Äthyl-hexan angegebene niedrigere Wert ist das Resultat nur einer Messung.

betrachten. Physikalisch ausgedrückt heißt das: im Diamanten übt ein Atom nicht, wie oben angenommen wurde, nur auf seine nächsten vier Nachbarn sondern auch auf entferntere Atome (schwächere) anziehende Kräfte aus. Bei einer Dampfmo­lekel mit wenigen C-Atomen können diese Kräfte nur bei der Wechselwirkung mit anderen Molekeln, z. B. bei Kondensation zum Vorschein kommen. Die »Molekülkräfte« wären also hier als identisch mit in größerer Entfernung wirkenden Atomkräften anzusehen. Daraus ergibt sich auch von selbst eine Präzisierung der von L. Michaelis und P. Róna<sup>1)</sup> geäußerten Ansicht, wonach die stark adsorbierende Wirkung der Kohle auf kohlenstoffhaltige Verbindungen chemischen Affinitäten zuzuschreiben ist.

Da nun  $v$  bekannt ist (Gl. 5),  $y$  nahezu gleich  $y'$  ist und  $2y'$  den Energieunterschied zwischen festem Diamant und einatomigem Kohlenstoffdampf vorstellt, ist, wie aus Abschnitt 7 zu ersehen ist, das Problem der Zerlegung der Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe auf die Bestimmung der Sublimationswärme  $2y'$  des Diamanten zurückgeführt.

## 6. Sublimationswärme des Diamanten.

Diese Größe läßt sich, wie in einer kürzlich an anderer Stelle erschienenen<sup>2)</sup> Arbeit gezeigt ist, schätzungsweise bestimmen. Einen Weg dazu hat E. Grüneisen angegeben. Er hat eine Beziehung aufgestellt zwischen dem Wärmeverbrauch bei der Sublimation eines einatomigen festen Körpers zu seinem einatomigen Dampf und dem Verhältnis der Atomwärme zum thermischen Ausdehnungskoeffizienten des festen Stoffes. Auf Grund dieser Beziehung findet man für die Sublimationswärme des Diamanten bei Zimmertemperatur den Wert 275 k-cal./Grammatom, der mit einer Unsicherheit von mindestens einigen Prozenten behaftet ist.

Ein anderer Weg hat zum Ausgangspunkt die bekannten Versuche von O. Lummer über den Kohlelichtbogen. Dieser Forscher hat festgestellt, daß die Temperatur des positiven Kraters des Bogens mit steigendem Druck steigt und durch diesen, unabhängig von der Energiezufuhr (Stromstärke), eindeutig definiert ist<sup>3)</sup>. Die sich automatisch einstellende Temperatur wird von Lummer als die Sublimationstemperatur der festen Bogenkohle bei dem betreffenden Druck aufgefaßt. Es liegt deshalb nahe, die von Lummer erhaltene »Temperaturkurve«, die die Abhängigkeit zwischen Druck und Temperatur wiedergibt, als die Dampfdruckkurve der Kohle zu betrachten.

<sup>1)</sup> Biochem. Ztschr. 97, 80 [1919].

<sup>2)</sup> K. Fajans, Z. f. Physik (herausgegeben von d. D. Phys.-Gesellsch.) 1, 101 [1920]. Dasselbst ist auch die zugehörige Literatur angegeben.

<sup>3)</sup> Bei hohen Drucken zeigten sich kompliziertere Verhältnisse.

Nun muß aber auf eine Dampfdruckkurve die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung anwendbar sein, die außer Druck und Temperatur die Verdampfungswärme des betreffenden Stoffes enthält. In der Tat zeigte die zur Prüfung dieser Ansicht von mir durchgeführte Rechnung, daß die von Lummer für das Druckintervall 0.1—1 Atm. und das zugehörige Temperaturintervall 3940—4200° abs. mitgeteilten Messungen sich vorzüglich durch die erwähnte Gleichung darstellen lassen, wenn man für das betreffende Temperaturintervall eine konstante Sublimationswärme der Bogenkohle  $\lambda = 282 \text{ k-cal./Gramm-atom}$  annimmt. Dieser Wert wäre danach als der Energieunterschied zwischen fester Kohle und dem Zustande aufzufassen, in welchem sich Kohlenstoffdampf bei 4000° befindet. Ob dieser Zustand der des einatomigen Dampfes ist, ergibt sich zunächst aus der Rechnung nicht. Nun kann man aber den so erhaltenen Wert auf Diamanten und Zimmertemperatur umrechnen. Die dabei für die Sublimationswärme des Diamanten resultierende Zahl 287 k-cal. stimmt so nahe mit dem nach Grüneisen für einatomigen Dampf geltenden Wert 275 überein, daß der Schluß als wahrscheinlich angesehen werden könnte, daß der Kohlenstoffdampf bei 4000° einatomig ist, und daß der Wert 287 k-cal./Gramm-atom die gesuchte Sublimationswärme  $2y'$  des Diamanten vorstellt.

Die Sicherheit dieses Schlusses wird jedoch dadurch abgeschwächt, daß der Wert  $\lambda = 282 \text{ k-cal.}$  für die Sublimationswärme bei  $T = 4200^\circ$  sich nicht mit dem Nernstschen Theorem in Einklang bringen läßt<sup>1)</sup>. Jedenfalls stellt aber diese Temperatur die untere Grenze für den Sublimationspunkt der Kohle bei 1 Atm. vor, woraus sich auf Grund der Nernstschen Näherungsformel<sup>2)</sup> als untere Grenze für  $\lambda/T$  etwa 38 ergibt und somit als untere Grenze für  $\lambda$  etwa 160 k-cal. d. h. für  $2y'$  etwa 165 k-cal. oder rund und noch vorsichtiger geschätzt 150 k-cal. Wenn wir auf der anderen Seite 300 k-cal. als die obere Grenze für  $2y'$  ansehen<sup>1)</sup>, so ergibt sich die kleine Tabelle 4, die auf Grund der Berechnung des folgenden Abschnittes die zugehörigen Grenzwerte und einen Zwischenwert für die einzelnen Glieder der Thomsenschen Zerlegung angibt.

Tabelle 4

$2y'$	$y'$	$z$	$y$	$x$
150	75	244	69	83
225	112.5	319	106.5	102
300	150	394	144	121

<sup>1)</sup> Vergl. K. Fajans, l. c.

<sup>2)</sup> W. Nernst, Grundlagen des neuen Wärmethorems, S. 123 [1918].

Für die weiteren Rechnungen wollen wir den Wert  $2y' = 287$  k-cal. benutzen. Wenn auch den so erhaltenen numerischen Resultaten eine gewisse auf Grund der Tabelle 4 leicht abzuschätzende Unsicherheit anhaftet, bleiben alle folgenden qualitativen Schlüsse auch im Falle der Gültigkeit der beiden für  $2y'$  angegebenen Grenzwerte richtig.

### 7. Energie der Atombindungen in gesättigten Kohlenwasserstoffen.

Aus  $2y' = 287$  und aus Gleichung 6) folgt  

$$z = 381 \text{ k-cal.} \quad . . . . . (8).$$

Es sei erinnert, daß  $z$  die Verbrennungswärme des einatomigen Kohlenstoffdampfes in molekularem Sauerstoff zu  $\text{CO}_2$  vorstellt.

Die Werte von  $x$  und  $y$  sind kleinen Schwankungen unterworfen, die sich in Schwankungen der Werte für  $z - 2y$  und für eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe äußern. Da wir in dieser Arbeit nur noch mit niedrigen Kohlenwasserstoffen rechnen werden, wollen wir die diesen Verbindungen am besten entsprechenden Werte

$$z - 2y = 106 \quad . . . . . (4b)$$

$$\text{und} \quad -2x + 2v - y + z = 158 \quad . . . . . (3b)$$

annehmen. Aus 4b) und 8) folgt

$$y = 137.5 \text{ k-cal.} \quad . . . . . (9).$$

Man erhält daraus unter Berücksichtigung, daß nach Gleichung 5)  $v = 74.4$  ist,

$$x = 117 \text{ k-cal.} \quad . . . . . (10).$$

Damit wären alle vier Glieder ermittelt. An Hand der erhaltenen Resultate kann man u. a. das Problem der Bildungswärme der organischen Verbindungen aus den Elementen in einer befriedigenderen Weise behandeln, als dies bis jetzt möglich war.

### 8. Bildungswärme der Verbindungen.

Die bisherigen Angaben der Bildungswärme organischer Verbindungen aus den Elementen bezogen sich immer auf festen Kohlenstoff (Graphit oder Diamant) und molekularen Wasserstoff, Sauerstoff usw. Die erhaltenen Resultate sind für theoretische Betrachtungen wenig geeignet, denn sie stellen meistens die durch eine kleine Zahl ausgedrückte algebraische Summe von mehreren großen Energiebeiträgen vor. So resultiert die Bildungswärme  $+18$  k-cal. des Methans aus Diamant und Wasserstoffgas aus der Sublimationswärme des Diamanten ( $-287$ ), der Dissoziationswärme von zwei  $\text{H}_2$ -Molekülen ( $-163$ ) und der Bildungswärme des Methans aus atomaren Wasserstoff und Kohlenstoffdampf ( $+468$ ).

Es läßt sich jetzt für alle Kohlenwasserstoffe die Größenordnung ihrer Bildungswärme aus den Atomen ihrer Elemente auf folgenden zwei Wegen berechnen.

Ist A die V.-W. der betreffenden dampfförmigen Verbindung  $C_mH_{2n}$  mit  $O_2$  zu  $CO_2$  und  $H_2O$  fl., so erhält man durch Addition der dies ausdrückenden Gleichung 11) mit den aus Gleichung 8) und 5) abgeleiteten Gleichungen 8a) und 5a) die Gleichung 12).

$$mC_{\text{Dampf}} + mO_2 = mCO_2 + m \times 381. \quad (8a)$$

$$2nH + \frac{n}{2}O_2 = nH_2O \text{ fl.} + 2n \times 74.4 \quad (5a)$$

$$mCO_2 + nH_2O \text{ fl.} = C_mH_{2n} + \left(m + \frac{n}{2}\right)O_2 - A \quad (11)$$

$$mC_{\text{Dampf}} + 2nH = C_mH_{2n} + (m \times 381 + 2n \times 74.4 - A)^1 \quad (12).$$

Der in Gleichung 12) in Klammern stehende Ausdruck stellt die gesuchte Bildungswärme aus den Atomen vor. Wären die Verbrennungswärmen und die Bildungswärmen streng additiv, so müßte man bei gesättigten Kohlenwasserstoffen zu demselben Wert gelangen, wenn man die Bildungswärme der in ihnen enthaltenen C-C-Bindungen und C-H-Bindungen addiert. Daß dies sehr annähernd der Fall ist, zeigt folgende Rechnung für Äthan ( $m = 2$ ,  $2n = 6$ ).

Aus Gleichung 12) erhält man

$$2 \times 381 + 6 \times 74.4 - 370 = 838 \text{ k-cal.}$$

und auf dem anderen Wege

$$y + 6x = 137.5 + 6 \times 117 = 839.5 \text{ k-cal.}$$

In der folgenden Tabelle 5 sind für eine Reihe von Kohlenwasserstoffen außer ihren V.-W. (Spalte 3) die Bildungswärme aus Diamant und  $H_2$  (Spalte 4) und die aus C-Dampf und H-Atomen angegeben (Spalte 6). Letztere wurde nach Gleichung 12) berechnet<sup>2)</sup>. Außerdem findet man in Spalte 5 und 7 die Differenzen zwischen den Bildungswärmen benachbarten Homologen, also die Veränderung der Bildungswärme für die Vergrößerung des Moleküls um eine  $CH_2$ -Gruppe.

<sup>1)</sup> Die Bildungswärme aus Diamant und  $H_2$  (Tabelle 4, Spalte 4) erhält man bekanntlich in derselben Weise, wenn man in der Formel 12) die entsprechenden Verbrennungswärmen einsetzt, d. h. statt 381 und 74.4 die Zahlen 94.4 und  $1/2 \cdot 67.5$  benutzt.

<sup>2)</sup> Wenn auch den so erhaltenen Werten eine beträchtliche Unsicherheit anhaftet (vergl. Tab. 4), geben sie doch ein viel klareres Bild von den energetischen Verhältnissen der betr. Moleküle ab als die bisher angegebenen Bildungswärmen.

Tabelle 5.

Bildungswärme der Verbindungen in k-cal./Mol.

1	2	3	4	5	6	7
Stoff	Formel	Verbr. Wärme	Bild. Wärm. aus Diamant und H <sub>2</sub>	$\Delta$ B. W. für CH <sub>2</sub>	Bild. W. aus Atomen	$\Delta$ B. W. für CH <sub>2</sub>
Methan. .	CH <sub>4</sub>	211	+ 18	+ 3	468	370
Äthan . .	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	370	+ 21		838	
Propan . .	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	527	+ 26	+ 5	1211	373
Äthylen .	CH <sub>2</sub> :CH <sub>2</sub>	340	— 16	+ 8	720	375
Propylen.	CH <sub>3</sub> .CH:CH <sub>2</sub>	494	— 8		1095	
Acetylen .	CH:CH	312	— 56	+ 2	599	370
Allylen . .	CH <sub>3</sub> .C:CH	472	— 54		969	

Betrachtet man zunächst die letzte Spalte, so erkennt man in neuer Form die bekannte Tatsache, daß die Anlagerung eines C-Atoms und zweier H-Atome unter Entstehung einer neuen CH<sub>2</sub>-Gruppe bei verschiedenen Verbindungen mit einer annähernd konstanten Wärmetönung verbunden ist. Aus den vier Zahlen der Spalte 7 ergibt sich dafür im Mittel 372 k-cal. Man gelangt zu nahezu demselben Wert, wenn man berücksichtigt, daß das Hinzukommen einer CH<sub>2</sub>-Gruppe dem Entstehen zweier neuen C-H-Bindungen und einer neuen C-C-Bindung gleich ist.

Es muß also gelten

$$\Delta_{B.W.} = 2x + y = 234 + 137.5 = 371.5 \text{ k-cal.}$$

Besonders lehrreich ist der Vergleich der Spalte 4 und 6. Während die Bildungswärme aus Diamant und H<sub>2</sub> durch kleine teils positive (bei gesättigten Verbindungen), teils negative (bei ungesättigten Verbindungen) Zahlen ausgedrückt wird, handelt es sich bei der Bildungswärme aus Atomen durchwegs um große positive Werte. Die Behauptung, daß manche ungesättigte Verbindungen endotherm sind, ist also nur dann richtig, wenn man sie auf die Elemente in ihrem Zustande bei normaler Temperatur und Druck bezieht, wie sich dies übrigens nicht anders mit der Endothermität von NO verhält, dessen Bildungswärme aus Atomen sicherlich durch einen hohen positiven Wert auszudrücken sein wird. Wenn jedoch

in manchen Büchern<sup>1)</sup> aus diesen negativen Bildungswärmen der Schluß gezogen wird, daß die doppelte und erst recht die dreifache Bindung energiespeichernd sind, so ist das irreführend.

Betrachten wir das Äthan, Äthylen und Acetylen und nehmen, wie das gewöhnlich geschieht, der Einfachheit halber an, daß die Energie der C-H-Bindung in allen diesen Verbindungen gleich<sup>2)</sup> ist und zwar gleich  $x = 117$ . Man findet dann aus den Werten der Spalte 6 nach Abzug der entsprechenden Anzahl von  $x$  für die Bildungswärme der Bindung C—C 136 (statt 137.5), der Bindung  $C=C$  252 und der Bindung  $C\equiv C$  365 k-cal.

Es findet also bei der Bildung einer doppelten oder dreifachen Bindung aus Atomen nicht eine Energiespeicherung, sondern eine Energieabgabe statt, die viel beträchtlicher ist als die beim Entstehen einer einfachen Bindung auftretende<sup>3)</sup>. Wenn trotzdem die Bildungswärme in der Reihe Äthan, Äthylen, Acetylen fällt, so rührt das daher, daß sich in derselben Reihenfolge die Zahl der C-H-Bindungen, deren Entstehen ja auch energieliefernd ist, vermindert. Man kann sich z. B. den Übergang von Äthylen zu Äthan so denken, daß zunächst unter Energieverbrauch ( $-252$ ) die doppelte Bindung gelöst wird, dann unter Energieabgabe eine einfache Bindung ( $+136$ ) und zwei neue C-H-Bindungen ( $+2 \times 117$ ) entstehen, so daß das Resultat ein Gewinn von 118 k-cal ist, entsprechend der größeren Bildungswärme des Äthans.

Es ist von gewissem Interesse, die Bildungswärme der erwähnten 3 Verbindungen aus Diamant und  $H_2$  in dieser Weise zu betrachten. Für das Entstehen jeder der drei verschiedenen Kohlenstoffbindungen sind 2 Atome Kohlenstoffdampf nötig, die aus Diamant unter großem Energieverbrauch ( $2 \times 287 = 574$ ) gewonnen werden. Die Bildungswärme aus Diamant beträgt somit für die einfache Bindung im Äthan  $-574 + 136 = -438$ , für die doppelte in Äthylen  $-574 + 252 = -322$ , für die dreifache Bindung im Acetylen  $-574 + 365 = -209$  k-cal.

<sup>1)</sup> F. Küster und A. Thiel, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, S. 898 [1914]; S. Smiles und R. Herzog, Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften, S. 241 [1914].

<sup>2)</sup> Daß diese Annahme wohl nur in erster grober Annäherung richtig sein kann, ergibt sich schon daraus, daß ein H-Atom, das neben einer dreifachen Bindung sich befindet, ein ganz anderes Verhalten zeigt als ein neben einer einfachen Bindung befindliches, ersteres ist z. B. leicht durch Metalle ersetzbar. Doch soll auf diese Fragen hier nicht näher eingegangen werden.

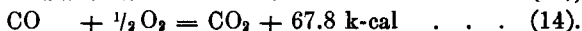
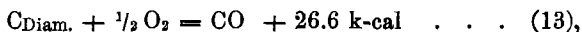
<sup>3)</sup> Übrigens hielt auch Thomsen, der für die Bildungswärme der doppelten bzw. dreifachen Bindung die Ausdrücke  $2y-15$  bzw.  $3y-45$  abgeleitet hat, die dreifache Bindung für die lockerste und schrieb ihr die Bildungswärme Null zu, woraus er für die Bildungswärme der einfachen Bindung  $y = 15$  k-cal. findet. Z. a. Ch. 40, 195 [1904].

Es sind also jetzt alle Bindungen endotherm, aber die einfache am stärksten, die dreifache am schwächsten. Nun wird bei dem Entstehen von zwei C-H-Bindungen aus  $H_2$  die Energie  $2 \times 117 - 81^1) = 153$  k-cal frei, die Bildungswärme aus Diamant und  $H_2$  beträgt somit für Äthan  $-438 + 3 \times 153 = +21$ , für Äthylen  $-322 + 2 \times 153 = -16$ , für Acetylen  $-209 + 153 = -56$ . Obwohl die Entstehung einer einfachen Bindung aus Diamant beträchtlich mehr Energie verbraucht als die Bildung der anderen Bindungen, ist das Äthan im Gegensatz zu den zwei ungesättigten Verbindungen exotherm, weil es mehr Wasserstoff als diese enthält.

In diesem Zusammenhange sei auf eine bei allen obigen Betrachtungen stillschweigend gemachte Voraussetzung von prinzipieller Bedeutung hingewiesen. Wenn wir von der Energie der Entstehung einer Bindung  $C-C$ ,  $C=C$ ,  $C\equiv C$ ,  $C-H$  usw. sprechen, ist dabei natürlich nicht die Bildungswärme der durch diese Symbole ausgedrückten, etwa existierenden Moleküle oder freien Radikale gemeint, wie schon daraus hervorgeht, daß ein aus 2 C-Atomen bestehendes Molekül, für dessen Existenz übrigens Beobachtungen an Kanalstrahlen zu sprechen scheinen, eine ganz bestimmte Bildungswärme haben müßte. Die für die Energie der verschiedenen Bindungen angebbaren Werte gelten nur dann, wenn gleichzeitig auch alle anderen verfügbaren Valenzen der betreffenden C-Atome abgesättigt werden. Streng genommen müßte man also von der Energie einer Bindung  $\equiv C-C\equiv$ ,  $-C\equiv C-$  oder  $\equiv C-H$  sprechen. Die ganze Betrachtung ist übrigens nur dann berechtigt, wenn man einer solchen Bindung eine bestimmte Energie zuschreiben darf, unabhängig davon, wodurch die anderen Valenzen abgesättigt werden, was ja für gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie wir im Abschnitt 2 gesehen haben, mindestens rechnerisch sehr nahe erfüllt ist. Bei ungesättigten Verbindungen liegen jedoch die Verhältnisse wesentlich komplizierter<sup>2)</sup>.

## 9. Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs.

Zum Schluß sei hier noch auf die Bildungswärme des Kohlenoxyds und Kohlendioxyds eingegangen, und zwar seien zunächst folgende Gleichungen betrachtet:

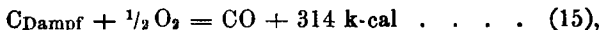


Die auffallende Tatsache, daß der ersten Oxydationsstufe eine kleinere Energieentwicklung entspricht als der zweiten, steht natürlich nur im scheinbaren Widerspruch mit den sonst in solchen Fällen herr-

<sup>1)</sup> Dissoziationswärme des  $H_2$ .

<sup>2)</sup> Vergl. Swientoslawski, l. c.

schenden Verhältnissen. Denn der feste Kohlenstoff ist wegen seiner sehr hohen Sublimationswärme ein zum Vergleich mit Gasen durchaus ungeeigneter Stoff. Durch Addition der Sublimationswärme 287 zu dem Zahlenwert der Gleichung 13) bekommt man jetzt die Gleichung 15)



deren Vergleich mit Gleichung 14) nun das normale Verhalten ergibt: die Anlagerung des ersten Sauerstoffatoms an ein C-Atom ist von einer viel größeren Energieabgabe begleitet als die eines zweiten O-Atoms.

Es wäre von großem Interesse, dieser Betrachtung statt Sauerstoffmolekulen Sauerstoffatome zugrunde zu legen. Da jedoch die Dissoziationswärme des Sauerstoffs in Atome nicht bekannt ist und sich dafür nur eine untere Grenze angeben läßt<sup>1)</sup>, ist der Versuch, die Energie der Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen auch in Ketonen, Aldehyden usw. zu berechnen, mit einer neuen Unsicherheit behaftet. Genauer berechenbar ist die Energie der Kohlenstoff-Halogenbindungen, worauf in einer späteren Arbeit eingegangen werden soll.

Es sei noch erwähnt, daß in der im Abschnitt 6 zitierten Arbeit des Verfassers, in der die Sublimationswärme der Kohlenstoffmodifikationen behandelt wurde, sich u. a. auch der Hinweis auf die aus deren Verbrennungswärmen gefolgerte bemerkenswerte Tatsache befindet, daß trotz der verschiedenen Bindungsart<sup>2)</sup> durch welche die C-Atome im Diamanten, Graphit und amorpher Kohle verknüpft sind, die Gesamtenergie der Bindungen bis auf weniger als 1—2% gleich ist.<sup>3)</sup>

#### 10. Bemerkungen zu der Arbeit: A. v. Weinberg: Zum Benzol-Problem (II).

Die einen der Zwecke der vorliegenden Arbeit bildende Ermittlung der absoluten Energiewerte für die verschiedenen Atombindungen in organischen Stoffen bildet auch den Gegenstand der obigen in der Einleitung bereits erwähnten Abhandlung von A. v. Weinberg.

<sup>1)</sup> Vergl. W. Nernst, Grundlagen des neuen Wärmethorems, S. 122 [1918]

<sup>2)</sup> Im Diamanten sind vier gleiche Bindungen, im Graphit drei starke und eine schwache, in den außerordentlich kleinen Teilchen der amorphen Kohle kommt zu der Graphitstruktur die Komplikation der anomalen Bindungsverhältnisse der freien Oberfläche hinzu.

<sup>3)</sup> Einiges darüber findet man auch in der auf S. 666 ff. dieses Heftes der »Berichte« abgedruckten Arbeit von A. v. Steiger, in der dieser die hier benutzte Methode des Vergleichs der Diamantbindungen mit aliphatischen Kohlenstoffbindungen selbständig auf den Vergleich der Bindungen im Graphit und in aromatischen Kohlenwasserstoffen übertragen hat und dabei Resultate erzielte, die sich in mehrfacher Hinsicht von Wert erweisen dürften.

v. Weinberg benutzt eine einfachere Zerlegungsmethode als Thomsen, dessen Ansichten er aus nicht näher erläuterten Gründen für irrig hält.

Es wird nur ein Glied (a) für ein Kohlenstoff- und ein (b)<sup>1)</sup> für ein Wasserstoffatom eingeführt. Die V.-W. z. B. des Methans und der Zuwachs der V.-W. für eine CH<sub>2</sub>-Gruppe wird auf diese Weise ausgedrückt durch  $a + 4b$  und  $a + 2b$ . Man bekommt zwei Gleichungen mit nur zwei Unbekannten, die somit lösbar sind. In der Möglichkeit, durch die so ermittelten Werte ( $a = 96$  k-cal und  $b = 30$  k-cal) die Verbrennungswärmen anderer Kohlenwasserstoffe richtig abzuleiten (die V.-W. des C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ergibt sich zu  $2a + 6b = 372$  statt 370.9 nach Berthelot) wird eine Bestätigung der Richtigkeit der Zerlegungsmethode erblickt. In der Tat ist gegen sie vom arithmetischen Standpunkte aus nichts einzuwenden.

Da in einer homologen Reihe von Glied zu Glied stets ein Zuwachs um CH<sub>2</sub> stattfindet und der Verbrennungswert dafür bei der Aufstellung und Lösung der Gleichungen benutzt wurde, muß wegen der Additivität der V.-W. die von v. Weinberg erzielte Übereinstimmung resultieren, wenn auch, wie aus Folgendem hervorgeht, die für a und b erhaltenen Zahlen einer naturwissenschaftlichen Deutung unzugänglich sind. Man darf zwar, wie es übrigens auch von Thomsen gemacht wurde, für ein H-Atom nur eine Unbekannte einführen, die der Differenz zwischen der V.-W. des H-Atoms und der Trennungsarbeit einer C-H-Bindung gleich ist (in meiner Bezeichnungsweise  $v-x$ ); für das C-Atom ist dies aber nicht zulässig: denn beim Methan tritt nur die V.-W. (z) des C-Atoms auf, während bei dem Zuwachs der V.-W. für eine CH<sub>2</sub>-Gruppe in dem von v. Weinberg für ein C-Atom eingeführten Gliede neben dieser Größe (z) noch die Spaltungsarbeit für die mit jeder neuen CH<sub>2</sub>-Gruppe hinzukommenden neuen C-C-Bindung auftritt. In der ersten der erwähnten zwei Gleichungen hat also das a eine andere Bedeutung als in der zweiten, wodurch die Lösung der Gleichungen weder für a noch für b einen chemisch deutbaren Sinn ergeben kann. v. Weinberg schreibt übrigens der Größe  $a = 96$  k-cal, die »Verbrennungswert eines C-Atoms in gasförmigen Kohlenwasserstoffen« genannt wird, die Bedeutung zu, die sie in dem Zuwachs für eine CH<sub>2</sub>-Gruppe besitzt, d. h. in meiner Bezeichnungsweise wäre  $a = z-y$ .

Da die Größe  $b = 30$  k-cal nicht die ihr von v. Weinberg zugeschriebene Bedeutung ( $v-x$ ) besitzt, kann der daraus für die

<sup>1)</sup> Um eine Verwechslung mit den von mir benutzten Größen zu vermeiden, benutze ich statt der Weinberg'schen Zeichen x und y die Buchstaben a und b.

Spaltungsenergie der C-H-Bindung (x) abgeleitete Wert 92.5 k-cal<sup>1)</sup> keine Lösung des Problems vorstellen. Da weiterhin auch der Schluß, daß die Energie der C-H-Bindung gleich der der C-C-Bindung ist, als ungerechtfertigt angesehen werden muß, kann die Übertragung des Wertes 92.5 k-cal auch auf letztere Bindung zu keinem brauchbaren Ergebnis führen.

Als wertvoll in der Arbeit von v. Weinberg ist jedoch anzusehen, daß er den in der vorliegenden Arbeit aufgeklärten Zusammenhang zwischen der Energie der C-C-Bindungen in Kohlenwasserstoffen und der Sublimationswärme des elementaren Kohlenstoffs richtig herausgefühlt hat. Ich erkenne gerne an, daß mich zu der quantitativen Auswertung dieses durch das Diamantmodell von W. H. und W. L. Bragg nahegelegten Zusammenhanges die Arbeit von v. Weinberg angeregt hat, in der sich ein Versuch der Berechnung der Verdampfungswärme des Kohlenstoffs aus den Lummerschen Daten befindet. Und zwar wird zu diesem Zweck die Troutonsche Formel auf die Sublimationstemperatur 4200° der Kohle bei 1 Atm. angewandt und für die Verdampfungswärme der Wert 92.4 k-cal erhalten. Dieses Verfahren ist jedoch unzulässig, erstens weil die Troutonsche Formel für die Verdampfungswärme von Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt gilt, während die betreffenden Versuche von Lummer sich auf die feste Kohle beziehen und zweitens, weil diese Formel schon bei viel niedrigeren Temperaturen versagt<sup>2)</sup>.

In der Arbeit von v. Weinberg spielt übrigens der so für die Verdampfungswärme berechnete Wert keine weitere Rolle. Vielmehr wird die als »Verbrennungswert eines C-Atoms in Verbindungen« gedeutete Zahl  $a = 96$  mit der Verbrennungswärme des elementaren Kohlenstoffs 94—97 k-cal verglichen und aus deren nahen Übereinstimmung geschlossen, daß beim »Verdampfen des festen Kohlenstoffes überwiegend chemische Bindungskräfte zu überwinden sind«. Nun ist aber  $a = z - y$ , während die Verbrennungswärme des Diamanten durch  $z - 2y$  dargestellt wird, so daß der Vergleich der beiden Größen natürlich unzulässig ist. Da jedoch der Zahl  $a = 96$  keine reelle Bedeutung zukommt, konnte sich diese Übereinstimmung zufällig ergeben. Einen Beweis für den soeben zitierten Satz, der in der vorliegenden Arbeit als richtig erwiesen wurde, kann man in diesem Verfahren nicht erblicken.

<sup>1)</sup> Die betreffende Rechnung ist nicht ganz einwandfrei. Mit den von v. Weinberg benutzten Zahlen ergibt sich nicht 92.5 sondern 54.

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. E. Grüneisen, Verh. d. D. Phys. Ges. 14, 328. [1912].

Hrn. Dr. H. Grimm spreche ich für seine mir sehr wertvolle Hilfe bei der Zusammenstellung und Diskussion des in dieser Arbeit benutzten Zahlenmaterials den wärmsten Dank aus.

Anmerkung bei der Korrektur. Dank dem Entgegenkommen der Redaktion des Chemischen Zentralblatts wurde mir vor kurzem eine Abhandlung von M. Padoa<sup>1)</sup> zugänglich, auf die ich durch ein Referat<sup>2)</sup> im Heft vom 31. Januar der Chemiker-Zeitung aufmerksam wurde und die das gleiche Problem wie die vorliegende Arbeit behandelt.

Die von Padoa angegebenen absoluten Energiebeträge der Kohlenstoffbindungen sind im wesentlichen identisch mit den von J. Thomsen auf Grund der Annahme berechneten, daß die Spaltungsenergie der dreifachen Bindung gleich Null ist. Aus dieser Annahme folgt u. a., daß die Bildungswärme aus atomarem Kohlenstoff für CO halb so groß ist wie für CO<sub>2</sub>. Letztere von Thomsen als sehr wahrscheinlich gehaltene, auf Grund des Abschnittes 9 jedoch unhaltbare Folgerung, dient Padoa, dem die Arbeit von Thomsen unbekannt geblieben zu sein scheint, zum Ausgangspunkt seiner Betrachtungen. Padoa erhält so für die »Desintegrationswärme« des Diamanten in Atome bzw. für die Spaltungswärme einer aliphatischen C-C-Bindung die viel zu niedrigen Werte 42 bzw. 16—18 k-cal. Gemeinsam mit der vorliegenden Abhandlung ist in der Arbeit von Padoa die Betrachtung, daß die erwähnte »Desintegrationswärme« des Diamanten doppelt so groß ist, wie die sich somit zu 21 k-cal ergebende Spaltungsenergie einer C-C-Bindung im Diamanten. Die Kleinheit des absoluten Unterschiedes zwischen der Energie einer C-C-Bindung im Diamanten einerseits und aliphatischen Kohlenwasserstoffen andererseits, die eine der wichtigsten Feststellungen vorliegender Abhandlung bildet kommt also auch bei den Berechnungen des italienischen Forschers zum Vorschein, doch wird von Padoa diesem Punkt wohl deshalb keine besondere Beachtung geschenkt, weil der relative Unterschied (5:16) bei ihm recht groß ist. Auch die Berechnung der Energie der C-H-Bindung ist bei Padoa und bei mir im wesentlichen die gleiche.

---

<sup>1)</sup> M. Padoa, R. A. L. [5] 27, II 327 [1918].

<sup>2)</sup> Das Referat im C. 1919, III 303 ist mir leider entgangen.