

152. A. v. Weinberg: Über Verbrennungswärmen und Dissoziierungsarbeit.

(Eingegangen am 14. Juni 1920.)

In einer Abhandlung, die eine Prüfung der kinetischen Benzolformel auf Grund von Verbrennungswärmen zum Gegenstand hatte¹⁾, stellte ich u. a. die folgenden neuen Hilfssätze auf, die sehr angenähert für 18° gelten:

1. In gesättigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist die Dissoziierungsarbeit Q einer C-C- und C-H-Bindung gleich. Es ist $Q_{CC} = Q_{CH}$.

2. Der absolute Wert von Q_{CH} ist um 7.5 Cal größer als die Dissoziierungsarbeit des Wasserstoffmoleküls. Es ist $Q_{CH} = Q_{HH} + 7.5 \text{ Cal}$.

3. Bei der Verbrennung festen Kohlenstoffs sind keine molekularen Kohäsionskräfte zu überwinden, sondern im wesentlichen ist nur die Dissoziierungsarbeit von 4 C-Valenzen für das C-Atom zu leisten. Der absolute Wert für Diamant (und Graphit) ist $2 Q_{CC} + 1.5 \text{ Cal}$.

Diese Sätze haben K. Fajans erfreulicherweise die Anregung zu weiteren Überlegungen gegeben²⁾. Da das Thema meiner früheren Abhandlung keinen Anlaß bot, näher auf jene Sätze einzugehen, und da die Ableitungen und Zahlenwerte von Fajans von den meinen zum Teil abweichen, auch einzelne meiner Ausführungen von ihm nicht richtig aufgefaßt worden sind, möchte ich die Sätze etwas eingehender begründen. Um die Übersicht über die vorliegende Abhandlung zu erleichtern, sei ein weiterer, annähernd gültiger Satz hier angefügt.

4. Bei der Oxydation von Kohlenoxyd zu Kohlensäure wird für die zwei sogen. ungesättigten Valenzen eine Dissoziierungsarbeit geleistet, die gleich Q_{CC} ist.

Zu 1. Der Satz, daß (bei 18°) die C-C- und C-H-Bindungen in einfachen Kohlenwasserstoffen gleich fest sind, hat für den Chemiker etwas Überraschendes. Ich hatte im Anschluß an Thomsen mit x den Anteil an der Verbrennungswärme, welcher einem C-Atom in Molekül entspricht, und den, welcher jedes H-Atom ausübt, mit y ³⁾ bezeichnet. x ist also die Summe der aufzuwendenden Arbeit, die erforderlich ist, um das C-Atom von anderen C- oder H-Atomen loszulösen und der bei der Oxydation zu CO_2 frei werdenden Wärme. Ob x konstant oder je nach der Zahl der

¹⁾ B. 52, 1501 [1919].

²⁾ B. 53, 643 [1920]; Ph. Ch. 1920, 101.

³⁾ Aus Thermochem. Untersuchungen [1906] S. 304.

verbundenen C- oder H-Atome variabel ist, war zunächst unbestimmt. x ist mithin allgemein das, was Fajans, speziell für C-C-Bindungen, $z - 2y$ nennt¹⁾, und daher findet auch Fajans unter Zugrundelegung der Verbrennungswärmen von Äthan und Propan nach Berthelot wie ich 96.5 Cal. Während ich dann weiter unter Berücksichtigung der neueren zuverlässigen Werte für die Oktane und von CH_2 zur Zahl 96 Cal gelangte, hat Fajans 98 ± 8 errechnet. Dies liegt daran, daß er die unzuverlässigen Werte von Thomsen und die Verbrennungswärmen aromatischer Körper herangezogen hat. Niemand wird die hervorragenden Verdienste von Thomsen verkennen, aber seine mit unvollkommenen Apparaten ausgeführten Versuche sind vielfach recht ungenau²⁾. Die Verwendung des CH_2 -Wertes aromatischer Homologen halte ich nicht für zulässig, da hier besondere Energieverhältnisse in Frage kommen. Nach Roth und v. Auwers³⁾ ist die Differenz der Verbrennungswärmen von Benzol und Toluol = 152,9 Cal, während der Wert von CH_2 in gesättigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffen 156 Cal beträgt. Ich halte daher 96 Cal für den zurzeit wahrscheinlichsten Wert.

Sehr wünschenswert wäre es, wenn die Verbrennungswärmen einfacher Kohlenwasserstoffe nach modernen Methoden neu bestimmt würden.

Fajans bezweifelt, daß die Gleichheit Q_{CC} und Q_{CH} aus der Additivitätsregel folgt. Geht man davon aus, daß bei der Trennung von zwei verbundenen gleichen oder verschiedenen Atomen an jedem die Hälfte der trennenden Energie angreift, so ergibt sich für die Arbeit der Auflösung eines Kohlenwasserstoffs $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ der Ausdruck

$$- \left[(n-1) Q_{\text{CC}} + \frac{2n+2}{2} Q_{\text{CH}} \right] - \left[\frac{2n+2}{2} Q_{\text{CH}} \right].$$

Der Klammerausdruck links ist die für n C-Atome, der Klammerausdruck rechts die für $2n+2$ H-Atome geleistete Trennungsarbeit. Der Anteil der n C-Atome an der Verbrennungswärme des Kohlenwasserstoffs ist sonach

$$nx = - [(n-1) Q_{\text{CC}} + (n+1) Q_{\text{CH}}] + n Q_{\text{CO}_2} - n Q_{\text{O}_2},$$

wo Q_{CO_2} und Q_{O_2} die Dissoziierungsarbeiten für Kohlensäure und Sauerstoff bedeuten.

Die Additivitätsregel besagt nun, daß diese Gleichung für beliebige n gelten soll. Dies trifft nur zu, wenn

$$Q_{\text{CC}} = Q_{\text{CH}}.$$

¹⁾ y hat hier eine andere Bedeutung als bei Thomsen und mir.

²⁾ Es gilt dies nicht nur von den Verbrennungswärmen; s. Nerst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes [1918], S. 129.

³⁾ A. 407, 163.

Zu 2. Mit y hatte ich (wie Thomsen) die Wärmemenge bezeichnet, welche resultiert, wenn ein H-Atom aus einem gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoff losgelöst und zu $\frac{1}{2}$ H₂O (flüssig) oxydiert wird. Für y ergab sich der Wert 30 Cal. Bei der Bildung eines Moleküls H₂O aus 2 H-Atomen, die an C gebunden waren, werden sonach 60 Cal frei. Nun ist aber die Verbrennungswärme des H₂-Moleküls zu H₂O (flüssig) = 67.5 Cal. Mithin ist $Q_{HH} - Q_{CH} = 7,5$ Cal. (Durch ein Versehen war B. 52, 1504 [1919] das Vorzeichen — angegeben.)

Der Wert für Q_{HH} , die Dissoziierungsarbeit des H₂-Moleküls, ist mehrfach durch Messungen ermittelt worden. Auf Grund der Bestimmungen von Isnardi und von Langmuir, deren Methode experimentell schwierig ist¹⁾, hatte Nernst rd. 100 Cal angenommen. Neuerdings haben Franck, Knipping und Krüger²⁾ den Wert auf einfachere Weise bestimmt. Die Spannung, bei der die Lichterregung eines H-Atoms beginnt (Resonanzpotential³⁾, berechnet sich auf 10.1 Volt, die Spannung, bei der das Atom in den Kern und das Elektron zerfällt (Ionisationspotential), auf 13.5 Volt. Gefunden wurde bei molekularem Wasserstoff 13.6 (± 0.7) bzw. 17.1 (± 0.25) Volt. Das Mehr gegenüber der Berechnung für das Atom ist auf die Dissoziierungsarbeit zurückzuführen und ist mithin:

$$Q_{HH} = 3.5 (\pm 0.25) \text{ Volt} = 81.3 (\pm 5.7) \text{ Cal.}$$

Nimmt man diesen Wert an, so ergibt sich für die Dissoziierungsarbeit:

$$Q_{CH} = Q_{HH} + 7.5 = 88.8 (\pm 5.7) \text{ Cal.}$$

Will man sich die Bedeutung der Zahl 7.5 klar machen, so kann man entweder annehmen, daß H an H potentiell lockerer gebunden sei als H an C, oder man kann an Vermehrung der kinetischen Energie des H₂-Moleküls denken. Bekanntlich entspricht nun das Bohrsche Modell des H-Atoms zwar allen Anforderungen, gegen das H₂-Modell bestehen jedoch Bedenken⁴⁾. Die Dissoziierungsarbeit würde sich auf 60.7 Cal, also gegenüber dem Experiment um etwa 20 Cal zu niedrig, berechnen. Es läßt sich daher zurzeit nicht angeben, auf welchen intramolekularen Vorgängen die Energiedifferenz beruht.

Aus den Verbrennungsgleichungen von zwei Kohlenwasserstoffen, z. B. Propan und Octan, und des Wasserstoffs:

¹⁾ Z. El. Ch. 1917, 217. ²⁾ Verh. d. Phys. Ges. 1919, 729.

³⁾ Phys. Ztschr. 1919, 481.

⁴⁾ Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien [1920], S. 288.

$$\begin{aligned}
 528 &= -2Q_{CC} - 8Q_{CH} + 3Q_{CO_2} + 4Q_{H_2O} - 5Q_{O_2} \\
 1308 &= -7Q_{CC} - 18Q_{CH} + 8Q_{CO_2} + 9Q_{H_2O} - \frac{25}{2}Q_{O_2} \\
 67.5 &= -Q_{H_2} - \frac{1}{2}Q_{O_2} + Q_{H_2O}
 \end{aligned}$$

folgt, wenn man $Q_{H_2} = 81.3$ Cal setzt

$$2Q_{CH} - Q_{CC} = 88.8.$$

Zu 3. Da die Dissoziierungsarbeit von 2 C-Valenzen Q_{CC} hier-nach $= 88.8 (\pm 5.7)$ Cal. ist, so ergibt sich für die Loslösung der vier Valenzen eines C-Atoms aus gesättigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffen:

$$2Q_{CC} = 177.6 (\pm 11.4) \text{ Cal.}$$

Für die Verbrennungswärme amorphen Kohlenstoffes wurden meist Zahlen von 96.5—97 Cal erhalten¹⁾. Wie Gottlieb nachge-wiesen hat²⁾, ist amorpher Kohlenstoff aus organischen Substanzen nie ganz frei von Wasserstoff zu erhalten und sind die Zahlen um etwa 1 % zu hoch. Wäre also 96 Cal die richtige Verbrennungswärme, so wäre sie gleich dem oben erhaltenen Wert für x. Es verhält sich da-her der feste amorphe Kohlenstoff bei der Verbrennung wie ein gasförmiger, gesättigter, aliphatischer Kohlen-wasserstoff. Dieses auffallende Ergebnis weist dem festen Koh-lenstoff eine Sonderstellung gegenüber allen festen or-ganischen Verbindungen zu. Während bei diesen stets die molekulare Schmelz- und Verdampfungswärme in Rechnung zu stellen ist, erweisen sich diese Faktoren beim amorphen Kohlenstoff nahezu gleich null, und man ist zu der Schlußfolgerung berechtigt: Es gibt keinen flüssigen, molekularen Kohlenstoff.

Fajans hat mich völlig mißverstanden, wenn er meint, ich hätte die Sublimationswärme des Kohlenstoffs mit Hilfe der Troutonschen Formel berechnen wollen. Ich habe im Gegenteil gesagt und an einem Beispiel gezeigt, daß alle üblichen Berechnungen zu unmöglichen Er-gebnissen führen. Dies gilt in gleicher Weise von der Formel von Grüneisen.

Die Verbrennungswärme von Diamant ist sehr genau mit 94.5 Cal bestimmt, demnach um 1.5 Cal kleiner³⁾ als x. Da die Oxydations-wärme eines isolierten C-Atoms stets die gleiche sein muß, kann die-ser Unterschied nur darauf beruhen, daß die Dissoziierungsarbeit im Diamant entsprechend größer ist. Diese ist daher für die

¹⁾ Tabellen von Landolt-Börnstein [1912], S. 908.

²⁾ J. pr. [2] 28, 420 [1883].

³⁾ Es ist sehr wohl möglich, daß diese kleine Differenz auf Oberflächen-energien im Sinne Madelungs (Phys. Ztschr. 1919, 494) beruht.

4 Valenzen eines C-Atoms = $2 Q_{CC} + 1.5 \text{ Cal} = 179.1 (\pm 11.4) \text{ Cal}$.

Die von Fajans errechnete Zahl 287 Cal halte ich für unrichtig.

Zu der Zeichnung des Diamantgitters, das Fajans in der Abhandlung in diesen Berichten benutzt, möchte ich bemerken, daß im Diamant keine Vierringe (Cyclobutan-Ringe), sondern nur Sechsringe (Cyclohexan-Ringe) enthalten sind.

Zu 4. Schon Thomsen hat den absoluten Wert der Dissoziierungsarbeit für ein C-Atom aus festem Kohlenstoff zu ermitteln versucht¹⁾ Werden, so führt er aus, 2 C-Atome aus festem Kohlenstoff losgelöst und zu 2 CO oxydiert, so werden 58.6 Cal frei²⁾. Wird aber ein C-Atom losgelöst und zu CO₂ oxydiert, so werden 96.9 Cal frei. In beiden Fällen werden 2 C-O-Bindungen erzeugt. Der Unterschied $96.9 - 58.6 = 38.3 \text{ Cal}$ entspräche also dem Mehraufwand an Energie, der erforderlich ist, um im ersten Falle 2 C-Atome, im zweiten 1 C-Atom loszulösen. Mithin wäre 38.3 Cal gleich der Dissoziierungsarbeit für ein C-Atom.

Gegen diese Ableitung wäre nichts einzuwenden, wenn die eine C-O-Doppelbindung im Kohlenoxyd und die zwei C-O-Bindungen in der Kohlensäure gleichartig wären. Da ich aber eine andere Auffassung der Doppelbindung habe und im Gegensatz zu Thomsen ihre Additivität auf Grund der Beobachtungen bestreite³⁾, so hatte ich die Ausführungen von Thomsen als irrtümlich bezeichnet.

Man könnte nun zu einer Vorstellung über die Verhältnisse bei der Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlensäure gelangen, wenn es gelingt, die Verbrennungswärme V_{CO} einer C-O-Gruppe in gesättigten aliphatischen Aldehyden oder Ketonen zu bestimmen. V_{CO} bedeutet die Summe der Arbeit der Loslösung der 2 C-Valenzen und der bei Oxydation des losgelösten -C-O zu CO₂ frei werdenden Wärme.

Macht man die im Molekül vorhandene Annahme, daß für alle C-C- und für alle C-H-Bindungen die Dissoziierungsarbeit die normale sei, so ergibt sich für einen Aldehyd oder ein Keton der Zusammensetzung $CO C_n H_m$, wenn a die Verbrennungswärme der Flüssigkeit (konst. Vol.) und b die Verdampfungswärme bedeutet,

¹⁾ Thermochem. Untersuch. [1906], S. 303.

²⁾ Es sind hier die etwas zu hohen Originalzahlen von Thomsen wiedergegeben.

³⁾ B. 52, 1503 [1919]. Aus diesem Grunde halte ich auch die üblichen Formeln für Verbrennungswärmen von Kohlenwasserstoffen (s. Nernst, Theoret. Chem. [1913], S. 348) für nicht zulässig.

$$V_{co} = a + b - (96n + 30m).$$

Die nachstehende Tabelle enthält die Zahlen für die einigermaßen zuverlässigen bestimmten a. Es wäre sehr wünschenswert, wenn diese Verbrennungswärmen neu bestimmt würden.

	a	Autor	b	Autor	Vco
Acetaldehyd . . .	274.6	Berthelot, Ogier	6	Berthelot	64.6
Propionaldehyd . .	434.2	Berthelot, Delépine	6.9	ber.	68.9
Valeraldehyd . . .	741.6	Luginin	8.1	ber.	65.5
		Berthelot, Delépine	7.3	Wirtz	62.0
Aceton	426.7	Zubow	7.5	Luginin	66.3
Methyläthylketon .	586.8	Zubow	7.8	Luginin	65.0
Diäthylketon . . .	741.2	Zubow	8.1	ber.	70.0
Methylbutylketon .	901.9	Zubow	8.7	Luginin	71.0
Dipropylketon . .	1058.3	Zubow			

Im Durchschnitt ergibt sich $V_{co} = 66.7$ Cal.

Bedenkt man, daß die Bestimmungen flüchtiger Körper, wie Acetaldehyd und Aceton, leicht etwas zu niedrig ausfallen¹⁾ und daß die Werte von Zubow oft etwas zu hoch sind²⁾, so wird man die Übereinstimmung der Ergebnisse mit dem Mittelwert als gut bezeichnen müssen. Die Voraussetzung, daß die Dissoziierungsarbeit die normale sei, war demnach, wenigstens sehr annähernd, richtig.

Die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds beträgt nun, wenn man die Zahlen von Berthelot (konst. Vol.) zugrunde legt, $94.3 - 26.7 = 67.6$ Cal, wenn man die Zahlen von Thomsen annimmt, deren Fehler sich hier durch die Subtraktion ziemlich aufheben, $96.9 - 29.6 = 67.3$ Cal. Im Durchschnitt 67.4 Cal.

Diese Zahl stimmt mit dem oben für V_{co} gefundenen Wert 66.7 Cal innerhalb der Fehlergrenze vollkommen überein. Da nun V_{co} die Loslösungsarbeit von 2 C-Valenzen einschließt, so ergibt sich der Schluß, daß bei der Verbrennung von Kohlenoxyd die zwei sogen. ungesättigten C-Valenzen nicht frei sind, sondern unter Aufwand der Arbeit $Q_{cc} = 88.8 (\pm 5.7)$ losgelöst werden müssen wie bei der CO-Gruppe der Ketone.

Da sich schwerlich 2 C-Valenzen innerhalb eines Atoms binden können, so bleibt nur die Annahme übrig, daß die 4 C-Valenzen im Kohlenoxyd durch den Sauerstoff gebunden werden. Dies ist sehr wohl denkbar, wenn man intramolekulare Bewegungen zu Hülfe nimmt (Oszillationstheorie).

¹⁾ Roth und v. Auwers, A. 407, 109 [1915].

²⁾ Roth und v. Auwers, A. 407, 129 [1915].

Aus diesem Satze lassen sich wichtige Schlußfolgerungen ziehen und die Dissoziierungsarbeiten des Sauerstoffs und anderer Moleküle berechnen. Dies soll in einer demnächst folgenden Abhandlung gezeigt werden.

153. A. v. Weinberg: Zum Benzol-Problem. (III)

(Eingegangen am 26. Mai 1920.)

Vor einigen Jahren haben Debye und Scherrer ihre Methode der photographischen Aufnahme der Interferenzen bei Röntgen-Bestrahlung regellos gelagerter Teilchen auf Flüssigkeiten ausgedehnt und dabei in erster Linie das Benzol untersucht¹⁾. Das erhaltene Bild bestand in einem, den Kernfleck eng umgebenden unscharfen Kreis, dessen mittlerer Radius der Wellenlänge proportional war. Aus diesen Beobachtungen wurde der Abstand zweier benachbarter C-Atome mit $6.2 \cdot 10^{-8}$ cm und unter Zuhilfenahme der Dichte des Benzols die Molekülausdehnung senkrecht zum Ring mit $1.19 \cdot 10^{-8}$ cm berechnet. Die Autoren bemerkten, daß die Frage, »ob die 6 C-Atome in einer einzigen Ebene oder in zwei parallelen Ebenen angeordnet sind«, durch spätere photometrische Aufnahmen geklärt werden sollte.

Das Molekülbild steht durchaus im Einklang mit der kinetischen Benzolformel, die einen vergrößerten Abstand der C-Atome und eine gewisse Dicke der Benzolscheibe wegen des Wechsels der C-Atome zwischen zwei parallelen Ebenen verlangt. In dieser Hinsicht wären weitere Aufschlüsse durch die in Aussicht gestellte²⁾ nähere Untersuchung des Benzols, insbesondere auch Aufnahmen mit Pulver krystallisierten Benzols von großem Interesse. Leider haben Debye und Scherrer bisher nichts weiter hierüber veröffentlicht. Sie sind vielmehr dem Benzol-Problem von einem anderen Gesichtspunkte aus näher getreten.

Aufnahmen von Graphitpulver³⁾ ergaben Interferenzbilder, aus denen sich berechnen ließ, daß im Graphit das normale Kohlenstoff-tetraeder stark verändert ist. Der Atomkern scheint in eine der Tetraederflächen gewandert und die zu dieser Fläche senkrechte Tetraederachse stark verlängert.

Figur 1 zeigt die Verhältnisse. Die Strecken $\frac{a}{2}$ bedeuten die halben Atomabstände.

¹⁾ Nachr. der k. Akademie f. Wissensch. Göttingen, Dez. 1915.

²⁾ Phys. Ztschr. 1916, 277. ³⁾ Phys. Ztschr. 1917, 291.