

# 178. A. v. Weinberg: Verbrennungswärme und Dissoziierungsarbeit. (II.)

(Eingegangen am 5. Juli 1920.)

Die Kenntnis der Energiebeträge, die aufgewendet werden müssen, um bei mittlerer Temperatur chemische Bindungen in Atome zu spalten, ist für das Verständnis der chemischen Vorgänge in der organischen Chemie mit ihren leichten Umwandlungen und Umlagerungen von besonderer Bedeutung. Nachdem durch frühere Mitteilungen in diesen »Berichten«<sup>1)</sup> die erforderliche Unterlage geschaffen, sollen nachstehend die Spaltungswerte der in der organischen Chemie wichtigsten Atombindungen systematisch berechnet werden. Die Dissoziierungsarbeit wird mit dem Buchstaben Q bezeichnet werden, der Index zeigt die Bindungen an.

## I.

Berechnung der Größen Q für die Bindung C—O, das Sauerstoffmolekül, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasser und die Bindung O—H in Alkoholen.

Da die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds zu CO<sub>2</sub> 67.4 Cal. beträgt, ergibt sich für die Verbrennungswärme des aus einem gesättigten, aliphatischen Kohlenwasserstoff losgelösten C-Atoms zu Kohlenoxyd der Wert  $96 - 67.4 = 28.6$  Cal. Dieser setzt sich zusammen aus der Isolierungsarbeit für ein C-Atom, die, wie früher gefunden wurde,  $= 2 Q_{CC} = 177.6$  Cal., der Dissoziierungsarbeit für  $\frac{1}{2}$  O<sub>2</sub> und der gewonnenen Arbeit Q<sub>(CO)</sub>. Es ist daher

$$28.6 = - 177.6 - \frac{1}{2} Q_{O_2} + Q_{(CO)},$$

$$Q_{(CO)} - \frac{1}{2} Q_{O_2} = 206.2 \text{ Cal.} \quad (1).$$

Betrachtet man nun die Verbrennungswärme eines gesättigten, aliphatischen Äthers, z. B. von CH<sub>3</sub>—O—CH<sub>3</sub>, so ergibt sich Folgendes. Wir denken uns das Molekül unter Aufwand der Energie Q<sub>C—O—C</sub> gespalten in zwei freie Methylgruppen und ein O-Atom. Die Verbrennungswärme der beiden CH<sub>3</sub> ist gleich der des Äthans plus der Dissoziierungsarbeit Q<sub>CC</sub>, mithin  $= 460.8$  Cal. Das Sauerstoffatom können wir einem zweiten unter Freiwerden von  $\frac{1}{2}$  Q<sub>O<sub>2</sub></sub> Cal. zusammentreten denken. (Ob der Vorgang sich so oder anders abspielt, ist für das Endergebnis gleichgültig.) Die Verbrennungswärme des Dimethyläthers ist nach Berthelot 343.1 Cal. (Gas). Daher ist:

<sup>1)</sup> Verbrennungswärme und Dissoziierungsarbeit (I.), B. 53, 1347 [1920]. Zum Benzolproblem (II. und III.), B. 52, 1501 [1919]; 53, 1353 [1920].

$$343.1 = 460.8 - Q_{C-O-C} + \frac{1}{2} Q_{O_2}$$

$$Q_{C-O-C} - \frac{1}{2} Q_{O_2} = 117.7 \text{ Cal.} \quad (2)$$

Aus Gleichung (1) und (2) folgt:

$$Q_{CO} - Q_{COC} = 88.5 \text{ Cal.} \quad (3).$$

Nun war aus der Gleichheit der Verbrennungswärmen des aus gesättigten, aliphatischen Ketonen losgelösten  $=C=O$  und der des Kohlenoxyds geschlossen worden<sup>1)</sup>, daß im Kohlenoxyd die 4 Valenzen des C mit den 2 Valenzen des O in Verbindung stehen. Bei der Spaltung des Kohlenoxyds in Atome sind sonach 6 Valenzkräfte der gleichen Art zu überwinden, wie sie bei Spaltung von  $C-O-C$  in der Zahl 4 zu überwinden sind. Es ist daher, um je 2 Valenzen zu trennen, die Arbeit = 88.5 Cal., d. h.:

$$Q_{C-O} = 88.5 \text{ Cal.} \quad (4).$$

Diese Zahl stimmt weit unterhalb der Fehlergrenze mit  $Q_{CC}$  und  $Q_{CH}$  überein, für die 88.8 Cal. gefunden wurden.

Es wird unter II. gezeigt werden, daß auch  $Q_{N-H} = Q_{N-N} = 88.8 \text{ Cal.}$  anzunehmen ist, so daß sehr annähernd:

$$Q_{CC} = Q_{CH} = Q_{C-O} = Q_{NH} = Q_{N-N}.$$

Fünf der wichtigsten Bindungen der organischen Körper sind bei 18° nahezu gleich fest.

Für das Verständnis vieler Vorgänge der organischen Chemie sind diese Beziehungen von Bedeutung. Die charakteristische intramolekulare Beweglichkeit der Atome und Gruppen, wie sie sich namentlich in zahlreichen Umlagerungen zeigt, wird verständlich. Es sei nur an die Pinakon-Pinakolin-Umlagerungen, die Waldensche Umkehrung, die Tautomerie-Erscheinungen, die Diazoamino-Umlagerungen erinnert.

Aus Gleichung (2) und (4) folgt:

$$Q_{O_2} = 118.6 \text{ Cal.} \quad (5)$$

für die Dissoziierungsarbeit eines  $O=O$ -Moleküls.

Als Probe auf die Richtigkeit der vorstehenden Berechnungen mag die Ermittlung der Größe  $Q_{C-O}$  im Methylal  $CH_2(OCH_3)_2$  dienen, das 4  $Q_{C=O}$ -Bindungen, davon 2 am gleichen C-Atom enthält. Die Verbrennungswärme ist nach Berthelot und Delépine 462.3, die Verdampfungswärme 6.9 Cal. Denkt man sich das Molekül durch die Energie 4  $Q_{C-O}$  in  $CH_2$ , 2  $CH_3$ , 2 O gespalten, so ist, da die Verbrennungswärme der freien  $CH_3$ - und  $CH_2$ -Gruppen gleich der des Butans + 2  $Q_{CC}$  mithin = 705.6 Cal.,

<sup>1)</sup> B. 53, 1352 [1920].

$$705.6 \text{ Cal.} + Q_{O_2} - 4 Q_{CO} = 469.2$$

$$Q_{C-O} = 88.7 \text{ Cal.},$$

übereinstimmend mit Gleichung (4).

Aus Gleichung (3) folgt für Kohlenoxyd:

$$Q_{(CO)} = 265.5 \text{ Cal.}$$

Die Dissoziierungsarbeit für Kohlensäure berechnet sich wie folgt: Da die Verbrennungswärme für ein aus einem gesättigten, aliphatischen Kohlenwasserstoff losgelöstes C-Atom 96 Cal., die Arbeit der Loslösung  $2 \cdot 88.8 = 177.6 \text{ Cal.}$  beträgt, so ist

$$96 = -177.6 - Q_{O_2} + Q_{(CO_2)} \quad \dots \quad (5a),$$

$$Q_{(CO_2)} = 392.2 \text{ Cal.}$$

Um das erste O-Atom aus  $CO_2$  abzuspalten, ist die Arbeit 126.7 Cal. zu leisten, während die Abspaltung des zweiten O-Atoms 265.5 Cal., also etwa den doppelten Energieaufwand erfordert.

Die Arbeit der Spaltung von Wasserdampf in Atome berechnet sich aus der Verbrennungsgleichung:

$$57.9 = -Q_{H_2} - \frac{1}{2} Q_{O_2} + Q_{H_2O} \quad \dots \quad (6),$$

$$Q_{H_2O} = 198.5 \text{ Cal.}$$

Um einen Vergleich mit der Festigkeit der Bindung O—H in Alkoholen zu erhalten, soll die Verbrennungsgleichung von Äthylalkohol berechnet werden. Die Verbrennungswärme ist nach Berthelot und Matignon 325.5 Cal., die Verdampfungswärme 9.3 Cal. (Luginin). Wir denken uns den Vorgang so, daß unter Aufwendung der Energie  $Q_{COH}$  eine freie Äthylgruppe und ein freies O- und H-Atom geschaffen wird. Die Verbrennungswärme von  $C_2H_5$  und  $-H$  ist gleich der des Äthans plus der Dissoziierungsarbeit 88.8 Cal. = 460.8 Cal.

Man hat daher:

$$334.8 = 460.8 - Q_{COH} + \frac{1}{2} Q_{O_2},$$

$$Q_{COH} = 185.3 \text{ Cal.}$$

Zieht man den für  $Q_{C-O}$  gefundenen Betrag 88.5 Cal. ab, so bleibt

$$Q_{OH} (\text{Alkohol}) = 96.8 \text{ Cal.}$$

Betrachtet man die Verhältnisse bei Glykol,  $CH_2(OH).CH_2.OH$ , dessen Verbrennungswärme nach Stohmann und Langbein 281.9 Cal., dessen Verdampfungswärme nach Luginin 11.8 Cal. beträgt, so führt eine analoge Betrachtung wie bei Äthylalkohol zu der Gleichung

$$293.7 = 549.7 - 2 Q_{COH} + Q_{O_2},$$

$$Q_{COH} = 187.1 \text{ und } Q_{OH} = 98.7.$$

Der Unterschied zwischen 96.8 bzw. 98.7 für  $Q_{OH}$  in Alkoholen und 99.2 für  $Q_{OH}$  im Wassermolekül fällt zwar in die Fehlergrenze, doch wäre es chemisch verständlich, wenn die OH-Bindung in Alkoholen etwas lockerer wäre.

## II.

Berechnung der Größen  $Q$  für das  $N_2$ -Molekül, die Bindungen  $N-H$  und  $C-H$  und die Oxyde  $NO$  und  $NO_2$ .

Die Verbrennungswärme des Ammoniaks zu  $H_2O$  (fl.) und  $N_2$  ist von Berthelot und Thomsen mit 90.3 Cal. (konst. Vol.) bestimmt. Es gilt daher für die Verbrennung von  $2NH_3$  zu  $H_2O$ -Dampf und  $N_2$ :

$$2 \cdot 104.8 = -6Q_{NH} + Q_{N \equiv N} + 3(Q_{H_2O} - \frac{1}{2}Q_{O_2}).$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (6) erhält man:

$$6Q_{NH} - Q_{N-N} = 266.4 \text{ Cal.}$$

und

$$2Q_{NH} - Q_{N-N} = 88.8 \text{ Cal.}$$

Die vollkommene Analogie dieser Gleichung und der, gleichfalls ohne jede Voraussetzung abgeleiteten Gleichung<sup>1)</sup>

$$2Q_{CH} - Q_{CC} = 88.8 \text{ Cal.},$$

führt zu der wahrscheinlichen, durch die weitere Berechnung bestätigten Annahme, daß auch hier

$$Q_{NH} = Q_{N-N} = 88.8 \text{ Cal.}$$

Dann ergibt sich für

$$Q_{N \equiv N} = 266.4 \text{ Cal.}$$

Ist tatsächlich die Spaltungs- und Vereinigungsarbeit von  $N-N$  und  $3(NH)$  gleich, dann müßte die bei der Ammoniak-Synthese frei werdende Wärme nur vom Wasserstoff herrühren und müßte dem  $\frac{3}{2}$ -fachen des Plus des intramolekularen Energiegehalts des  $H_2$ -Moleküls<sup>2)</sup> entsprechen, also  $= \frac{3}{2} \cdot 7.5 = 11.25 \text{ Cal.}$  sein. Diese Zahl entspricht den Beobachtungen.

Um die Größe  $Q_{C-N}$  zu ermitteln, kann man von den Alkylaminen oder von Cyanwasserstoff ausgehen.

Die Verbrennungswärme des Äthylamins ist nach Berthelot 408.5 Cal., seine Verdampfungswärme nach Gauthier 6.6 Cal. Wäre nun etwa  $Q_{NH} = Q_{CH}$ , so müßte die Additivitätsregel zutreffen, d. h. die Verbrennungswärme müßte für jedes zu  $NH_3$  hinzukommende  $CH_2$  um 156 steigen. Es müßte dann die Verbrennungswärme des Äthylamins gleich der des Ammoniaks plus  $2 \cdot 156$ , mithin 402.3 Cal. sein. Da sie aber um 12.8 größer ist, ergibt sich  $Q_{NC} = Q_{NH} - 12.8 \text{ Cal.}$

<sup>1)</sup> B. 53, 1350 [1920].

<sup>2)</sup> B. 53, 1349 [1920].

Die Verbrennungswärme des Trimethylamins ist nach Berthelot 590.5 Cal. (Gas). Die Differenz gegenüber  $90.3 + 3 \cdot 156$  beträgt 32.2 Cal. Hieraus folgt:

$$Q_{NC} = Q_{NH} - 10.7 \text{ Cal.}$$

Nimmt man den Mittelwert von 12.8 und 10.7 an, so ergibt sich:

$$Q_{NC} = Q_{NH} - 11.7 = 77.1 \text{ Cal.}$$

Die Richtigkeit dieser Zahl wird durch die Verbrennungswärme des Cyanwasserstoffs bestätigt. Diese ist nach Berthelot 159.3 Cal. (Gas). Denkt man sich HCN unter Aufwendung der Arbeit  $Q_{HCN}$  in Atome gespalten, freies C und H verbrannt und N zum Molekül  $\frac{1}{2} N_2$  vereinigt, so gilt die Verbrennungsgleichung:

$$273.6 + 77.4 + \frac{1}{2} \cdot 266.4 - Q_{HCN} = 159.3,$$

$$Q_{HCN} = 321.9 \text{ Cal.}$$

Nimmt man die Formel  $N \equiv CH$  als richtig an und zieht für die Arbeit  $Q_{CH}$  den Wert 88.8 ab, so bleibt:

$$Q_{C \equiv N} = 233.1 \text{ Cal.}$$

Dies ist genau das Dreifache der oben gefundenen Zahl  $Q_{NC} = 77.1 \text{ Cal.}$

Hieraus läßt sich schließen, daß tatsächlich Cyanwasserstoff die Formel  $N \equiv CH$  und nicht etwa  $HN=C=$  hat. Ferner ergibt sich, daß es sich bei der dreifachen Bindung von Stickstoff um drei einfache Bindungen handelt im Gegensatz zur  $C=C$ -Bindung. Damit wird klar, warum die Bindungen  $C \equiv N$  oder  $N \equiv N$  nicht die Labilität und Additionsfähigkeit der  $C=C$ -Verbindungen zeigen.

Ist dieser Satz richtig, dann läßt sich die Größe  $Q_{CC}$  im Dicyan  $N \equiv C - C \equiv N$  wie folgt berechnen. Nach Berthelot ist seine Bildungswärme aus Diamant und  $N_2 = -73.9 \text{ Cal.}$ , daher aus Atomen  $= -73.9 + 2 \cdot 179.3 + 266.4 = 551.1 \text{ Cal.}$  Zieht man hiervon  $6 Q_{CN} = 6 \cdot 77.1$  ab, so bleibt  $Q_{CC} = 88.5 \text{ Cal.}$  Die  $C-C$ -Bindung ist also auch hier die normale.

Zur Ermittlung des Bindungsverhältnisses zwischen N und O sollen die Bildungen von Stickstoffoxyd NO und Stickstoffdioxid  $NO_2$  aus  $N_2$ - und  $O_2$ -Molekülen betrachtet werden. Hierbei werden 21.6 bzw. 8.1 Cal. verbraucht (Berthelot).

Es bestehen sonach die Gleichungen:

$$- 21.6 = - \frac{1}{2} Q_{N_2} - \frac{1}{2} Q_{O_2} + Q_{(NO)},$$

$$- 8.1 = - \frac{1}{2} Q_{N_2} - Q_{O_2} + Q_{(NO_2)},$$

$$Q_{(NO)} = 170.9 \text{ Cal.}, \quad Q_{(NO_2)} = 243.7 \text{ Cal.}$$

Nach der kinetischen Theorie besteht die Spaltungsarbeit bei NO in der Aufhebung von 5, bei NO<sub>2</sub> von 7 Valenz-Anziehungen zwischen N und O. Es müßte daher sein:

$$\frac{170.9}{5} = \frac{243.7}{7};$$

tatsächlich ergibt sich 34.2 und 34.8.

### III.

Berechnung der Größen Q für die Bindungen H—Cl, H—Br, H—J, C—Cl, C—Br, C—J, O—Cl.

Die Dissoziierungsarbeit für Halogenbindungen hat namentlich durch die Arbeiten Borns theoretisches Interesse erlangt<sup>1)</sup>.

Bekannt sind die Größen Q<sub>Cl<sub>2</sub></sub>, Q<sub>Br<sub>2</sub></sub> und Q<sub>J<sub>2</sub></sub> durch direkte Messungen. Pier<sup>2)</sup> fand Q<sub>Cl<sub>2</sub></sub> = 113 Cal., Bodenstein<sup>3)</sup> für Q<sub>Br<sub>2</sub></sub> (bei 18°) 47 Cal., Starek und Bodenstein<sup>4)</sup> für Q<sub>J<sub>2</sub></sub> (bei 18°) 36.3 Cal.

Nach Bestimmungen von Berthelot und Thomsen werden bei der Bildung von HCl aus Molekülen 22 Cal. frei, daher ist:

$$\begin{aligned} -Q_{H_2} - Q_{Cl_2} + 2Q_{HCl} &= 44, \\ 2Q_{HCl} - Q_{Cl_2} &= 125.3 \text{ Cal.} \quad . \quad . \quad . \quad (7). \end{aligned}$$

Beim Deacon-Prozeß, Verbrennung von HCl zu H<sub>2</sub>O (Dampf und Cl<sub>2</sub>), werden für 2HCl 13.58 Cal. frei. Man hat daher:

$$-2Q_{HCl} - \frac{1}{2}Q_{O_2} + Q_{H_2O} + Q_{Cl_2} = 13.58$$

und unter Berücksichtigung von Gleichung (6):

$$2Q_{HCl} - Q_{Cl_2} = 125.8 \text{ Cal.} \quad . \quad . \quad . \quad (7a).$$

Es ergibt sich aus 7 bzw. 7a:

$$\begin{aligned} 2Q_{HCl} &= 125.5 + 113, \\ Q_{HCl} &= 119.2 \text{ Cal.} \end{aligned}$$

Da Born für die Arbeit der Abspaltung eines Elektrons aus Cl den Wert 119 Cal. auf einem völlig verschiedenen Wege ermittelt hat, ergibt sich der Satz: Die Dissoziierungsarbeit Q<sub>HCl</sub> ist gleich der Elektronen-Affinität des Cl-Atoms — ein Satz, den Born und Haber vorausgesagt haben<sup>5)</sup>.

Die Verbrennungswärme von Chlormethyl zu CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O (fl.) und verd. HCl ist nach Berthelot 172.9 Cal. Da die Lösungswärme von HCl bei großer Verdünnung 17.3 Cal. beträgt, so gilt die Verbrennungsgleichung:

<sup>1)</sup> Ber. d. D. Phys. Ges. 1919, 13 und 679.    <sup>2)</sup> Ph. Ch. 62, 417 [1908].

<sup>3)</sup> Z. El. Ch. 1916, 337.    <sup>4)</sup> Z. El. Ch. 1910, 966.

<sup>5)</sup> Ber. d. D. Phys. Ges. 1919, 685.

$$-3 Q_{CH} - Q_{CCl} - \frac{3}{2} Q_{O_2} + Q_{CO_2} + Q_{H_2O (fl.)} + Q_{HCl} + 17.3 = 172.9.$$

Hierin sind alle Werte bis auf  $Q_{CCl}$  bekannt und es folgt

$$Q_{CCl} = 119.6 \text{ Cal.} \quad (8).$$

Eine analoge Berechnung für Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, deren Verbrennungswärmen (Dampf) nach Berthelot 96.4 bezw. 45.4 Cal. beträgt, ergibt  $Q_{CCl} = 119.6 \text{ Cal.}$  bezw.  $119.0 \text{ Cal.}$

Es ist annähernd der gleiche Energieaufwand erforderlich, um den H-Kern vom Elektron, um H von Cl und um Cl von C zu trennen. Es besteht ein bemerkenswerter Parallelismus zwischen den Beziehungen

$$Q_{ClH} = Q_{ClC} \text{ und } Q_{CH} = Q_{CC}.$$

Aus der Bildungswärme des Chlormonoxys  $OCl_2$  aus Molekülen, die nach Berthelot 15.1 Cal. beträgt, läßt sich die Dissoziierungsarbeit der Bindung  $O-Cl$  wie folgt berechnen. Es ist

$$-Q_{Cl_2} - \frac{1}{2} Q_{O_2} + 2 Q_{O-Cl} = -15.1, \\ Q_{Cl-O} = 78.8. \text{ Cal.}$$

Bei der Bildung von Bromwasserstoff aus  $Br_2$  (fl.) und  $H_2$  werden nach Berthelot 17.2 Cal. frei. Es ist für gasf.  $Br_2$ , da seine Verdampfungswärme 7 Cal. beträgt:

$$-Q_{H_2} - Q_{Br_2} + 2 Q_{HBr} = 24.2, \\ 2 Q_{HBr} - Q_{Br_2} = 105.5 \text{ Cal.} \quad (9).$$

Die Verbrennungswärme des Methylbromids zu  $CO_2$ ,  $H_2O$  (fl.) und  $Br$  (Dampf) ist nach Berthelot 179.7 Cal. (Dampf). Daher:

$$230.4 - Q_{CBr} - \frac{1}{2} Q_{Br_2} = 179.7, \\ 2 Q_{CBr} - Q_{Br_2} = 101.4 \text{ Cal.} \quad (10).$$

Setzt man in Gleichung (9) und (10)  $Q_{Br_2} = 47 \text{ Cal.}$  ein, so erhält man:  $Q_{HBr} = 76.3 \text{ Cal.}$  und  $Q_{CBr} = 74.2 \text{ Cal.}$

Für die Bildung von Jodwasserstoff aus  $H_2$  und gasf.  $J_2$  gilt die Gleichung:

$$-Q_{H_2} - Q_{J_2} + 2 Q_{HJ} = 1.2, \\ 2 Q_{HJ} - Q_{J_2} = 82.5 \text{ Cal.} \quad (11).$$

Die Verbrennungswärme des Jodmethyls (zu gasf.  $J_2$ ) ist nach Berthelot 187.5, die Verdampfungswärme 6.5 Cal., daher:

$$230.4 - Q_{HJ} - \frac{1}{2} Q_{J_2} = 194, \\ 2 Q_{CJ} - Q_{J_2} = 72.8 \text{ Cal.} \quad (12).$$

Setzt man in Gleichung (11) und (12)  $Q_{J_2} = 36.3 \text{ Cal.}$ , so erhält man:  $Q_{HJ} = 59.4 \text{ Cal.}$ ,  $Q_{CJ} = 54.5 \text{ Cal.}$

Es ergibt sich sonach für Br und J, daß sie an H etwas fester gebunden sind als an C.

Der Satz von der Gleichung der Dissoziierungsarbeit der H-Verbindung und der Elektronen-Affinität gilt ferner bei Br und J nicht, da letztere von Born mit 84 bzw. 77 Cal. berechnet worden sind.

Die verschiedene Festigkeit der Bindungen  $C-Cl = 119.5$ ,  $C-Br = 74.2$  und  $C-J = 54.5$  Cal. erklärt die Unterschiede der Reaktionsfähigkeit der Halogenalkyle.

## IV.

Berechnung der Größen Q für das Schwefelmolekül und die Bindungen  $H-S$ ,  $C-S$ ,  $S-O$ ,  $S-Cl$ .

Mit Hilfe der theoretisch berechneten Größe  $Q_{O_2}$  und der empirisch bestimmten  $Q_{Cl_2}$  ist es möglich, die Größe  $Q_{S_2}$  zu berechnen und mit der direkt gemessenen Zahl zu vergleichen.

Die Verbrennungswärme des festen (rhomb.) Schwefels ist nach Berthelot 69.4 Cal., die Sublimationswärme für das  $S_2$ -Molekül 28.5 Cal.<sup>1)</sup>, daher gilt die Verbrennungsgleichung:

$$\begin{aligned} -Q_{S_2} - 2Q_{O_2} + 2Q_{SO_2} &= 167.3, \\ 2Q_{SO_2} - Q_{S_2} &= 404.5 \text{ Cal.} \quad \dots \quad (13). \end{aligned}$$

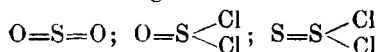
Bei der Bildung von Thionylchlorid,  $SOCl_2$  (Gas), aus festem rhomb. Schwefel werden nach Ogier 40.9 Cal. frei. Es gilt daher für die Bildung aus Schwefeldampf:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2}Q_{S_2} - \frac{1}{2}Q_{O_2} - Q_{Cl_2} + Q_{SOCl_2} &= 55.1, \\ Q_{SOCl_2} - \frac{1}{2}Q_{S_2} &= 227.4 \text{ Cal.} \quad \dots \quad (14). \end{aligned}$$

Bei der Bildung von Schwefelchlorür,  $S_2Cl_2$  (Gas), aus festem rhomb. Schwefel und  $Cl_2$  werden nach Ogier 10.9 Cal. frei. Daher gilt für die Bildung aus Schwefeldampf:

$$\begin{aligned} -Q_{S_2} - Q_{Cl_2} + Q_{S_2Cl_2} &= 39.4, \\ Q_{S_2Cl_2} - Q_{S_2} &= 152.4 \text{ Cal.} \quad \dots \quad (15). \end{aligned}$$

Nun sind die 3 Verbindungen:



analog konstituiert und vergleichbar.

Denkt man sich  $Q_{SOCl_2}$  und  $Q_{SSCl_2}$  zerlegt in  $(Q_{S=O} + Q_{S-Cl})$  und  $(Q_{S=S} + Q_{S-Cl})$  und subtrahiert (15) von (14), so erhält man

$$Q_{S=O} - \frac{1}{2}Q_{S=S} = 75.0.$$

Kombiniert mit Gl. (13), ergibt sich

$$Q_{S_2} - 404.5 - 4.75 = 104.5 \text{ Cal.} \quad \dots \quad (17).$$

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 1919, 121.

Dieser Wert für die Dissoziierungsarbeit des  $S_2$ -Moleküls stimmt überein mit dem von Budde<sup>1)</sup> experimentell ermittelten Wert 103.6 Cal.

Aus Gl. (13) ergibt sich

$$Q_{SO_2} = 254.5 \text{ Cal.}$$

Vergleicht man hiermit die Dissoziierungsarbeit für  $SO_2$ , so ergibt sich Folgendes für die Valenztheorie bemerkenswerte Resultat:

Bei der Bildung von  $SO_2$  (Gas) aus festem rhomb. Schwefel werden nach Berthelot 91.9 Cal frei. Für die Bildung aus  $S_2$ -Dampf gilt die Gleichung:

$$- \frac{1}{2} Q_{S_2} - \frac{3}{2} Q_{O_2} + Q_{SO_2} = 106.1,$$

$$Q_{SO_2} = 336.2 \text{ Cal.}$$

Analog wie bei Kohlenoxyd für C und O und den Oxyden des Stickstoffs für N und O trifft auch hier zu, daß bei der Spaltung von  $SO_2$  2 Valenzen des S und 4 von  $O_2$ , von  $SO_2$  2 Valenzen des S und 6 von  $O_2$  zu überwinden sind. Denn es verhält sich

$$\frac{254.4}{6} = \frac{336.2}{8}.$$

Die Verbrennungswärme des Schwefelkohlenstoffs ist nach Berthelot 252.8 Cal. (Gas) Denkt man sich das Molekül durch die Energie  $Q_{CS_2}$  in C- und S-Atome gespalten, und berücksichtigt man, daß die Verbrennungswärme eines freien C-Atoms 273.6 Cal., von zwei freien S-Atomen  $Q_{S_2} + 167.3$  Cal., so erhält man die Verbrennungsgleichung:

$$273.6 + 167.3 + Q_{S_2} - Q_{CS_2} = 252.8,$$

$$Q_{CS_2} = 292.6 \text{ Cal.} \quad (19).$$

und für C—S-Bindung im Schwefelkohlenstoff 73.1 Cal.

Die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs aus festem rhombischen Schwefel und  $H_2$  ist nach Pollitzer<sup>2)</sup> + 5 Cal. Für  $S_2$ -Dampf ist daher:

$$- 2 Q_{H_2} - Q_{S_2} + Q_{H_2S} = 10 + 28.5.$$

$$Q_{H_2S} = 152.8 \text{ Cal.} \quad (18).$$

Die Dissoziierungsarbeit für Schwefelwasserstoff ist sonach völlig verschieden von der von Born für die Elektronenaffinität des S-Atoms berechneten 50 Cal.<sup>3)</sup>

Für  $QS-Cl$  ergibt sich sonach 76.4 Cal., während aus Gl. (15) folgt, das  $QS-Cl = 71.2$  Cal. Es besteht ein deutlicher Parallelismus zwischen den Q-Werten der Bindungen

$$\begin{array}{ll} Cl-Cl = 113.0, & Cl-S = 71.2, \\ H-Cl = 119.2, & H-S = 76.4. \end{array}$$

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 1912, 169. <sup>2)</sup> Z. a. Ch. 1899, 140. <sup>3)</sup> Ph. Ch. 1920, 253.

## V.

Die nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht der erhaltenen Resultate. Außer  $Q_{H_2}$ ,  $Q_{Cl_2}$ ,  $Q_{Br_2}$  und  $Q_{I_2}$  sind alles berechnete Zahlen. Die Fehlergrenzen ergeben sich aus der des Wertes für  $Q_{H_2}$  und der Unsicherheit von etwa 0.5 % der verwendeten Verbrennungswärmen.

Die zur Spaltung in Atome erforderliche Energie  $Q$  beträgt:

## Elemente:

	H-H	(C)n	N-N	O-O	S-S	Cl-Cl	Br-Br	J-J
$Q$	81.3	177.6 n	266.4	118.6	104.5	113	47	36.3
Beteiligte Valenzen	2	4 n	6	4	4	2	2	2
$Q$ für eine Valenz	40.6	44.4	44.4	29.6	26.1	56.5	23.5	18.1

## II-Bindungen:

	H-C	H-N	H <sub>2</sub> O Dampf	HO Alkohol	H <sub>2</sub> S	HCl	HBr	HJ
$Q$	88.8	88.8	198.5	97.8	152.8	119.2	76.3	59.4
Beteiligte Valenzen	2	2	4	2	4	2	2	2
$Q$ für eine Valenz	44.4	44.4	49.6	48.9	38.2	59.6	38.2	29.7

## C-Bindungen:

	C-C	C=C	C≡C	C-N	C-O	(CO)	(CO <sub>2</sub> )	C-S	C-Cl	C-Br	C-J
$Q$	88.8	148.6	202.6	77.1	88.5	265.5	392.2	73.1	119.5	74.2	54.5
Beteiligte Valenzen	2	4	6	2	2	6	8	2	2	2	2
$Q$ für eine Valenz	44.4	37.1	33.9	38.6	44.3	44.3	49.0	36.5	59.7	37.1	27.2

Oxyde von N und S					Chlor, S und O	
	(NO)	(NO <sub>2</sub> )	(SO <sub>2</sub> )	(SO <sub>3</sub> )	Cl-S	Cl-O
$Q$	170.9	243.7	254.5	336.2	71.2	78.8
Beteiligte Valenzen	5	7	6	8	2	2
$Q$ für eine Valenz	34.2	34.8	42.4	42.0	35.6	39.4