

Das Phenyl-hydrazid kann doch direkt aus dem Sirup der Roh-Säuren gewonnen werden, wenn man denselben mäßig mit 85-proz. Alkohol verdünnt, Phenyl-hydrazin zufügt und im verschlossenen Kolben länger stehen läßt: In 8–12 Tagen Krystallkuchen, beim Absaugen mit 95-proz. Alkohol zu waschen; am besten zuerst umzukrystallisieren aus kochendem 50-proz. Alkohol (auf 1 g je 3 ccm), dann nochmals aus 15 Tln. kochenden Wassers unter Entfärbung mit Blutkohle: farblose, derbe, scharfkantige Säulen; jetzt in kaltem Wasser schwer löslich; eine heiß bereitete Lösung 1:25 bleibt wohl einige Stunden klar, kann aber bei zufälligem Sinken der Zimmertemperatur noch eine Ausscheidung geben; Schmp. glatt 187°, auch Bülow's Eisenreaktion normal.

Bei $c = 1.798$ g (in Wasser) und $l = 2$ war $\alpha = -2.83^\circ$, gef. $[\alpha]_D = -29.5^\circ$.

Diese Links-Drehung bedeutet aber das gerade Gegenteil von Neff's Annahme betr. Stellung des α -OH; außerdem machen es meine neueren Beobachtungen höchst unwahrscheinlich, daß »die Blausäure durchaus asymmetrisch von der Lävulose aufgenommen wird«; es dürften vielmehr zwei Säuren nebeneinander entstehen.

309. K. Fajans: Zu meiner Arbeit: »Die Energie der Atombindungen im Diamanten und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen«¹⁾.

[Aus d. Phys.-chem. Abteilung d. Chem. Laboratoriums d. bayer. Akademie d. Wiss. in München.]

(Eingegangen am 6. Juli 1922.)

Die in der genannten Abhandlung angegebenen Bildungsenergien der Atombindungen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind in einigen Arbeiten²⁾ zu weiteren Betrachtungen herangezogen worden, wobei aber die Unsicherheit, die ich den betreffenden Zahlen zugeschrieben habe, nicht immer genügend beachtet wurde. Da andererseits meine Ausführungen einer nicht gerechtfertigten Kritik³⁾ unterzogen worden sind, erscheint es für geboten, hier nochmals auf den Gegenstand einzugehen.

¹⁾ B. 53, 643 [1920].

²⁾ W. Hückel, B. 53, 1277 [1920]; F. Martin und O. Fuchs, Z. El. Ch. 27, 151 [1921]; M. Polanyi, ebenda, S. 149; W. Swientoslawski, Bl. [4] 29, 496 [1921].

³⁾ A. v. Weinberg, B. 53, 1347, 1353, 1519 [1920]; A. Thiel, ebenda, S. 1378; W. Herz, Ch. Z. 45, 422 [1921].

1. Sublimationswärme des Kohlenstoffs und die Absolutbeträge der Bindungsenergien.

Den Ausgangspunkt meiner Betrachtungen bildete der Versuch¹⁾, aus der von O. Lummer ermittelten Abhängigkeit der Temperatur des positiven Kraters des Kohlelichtbogens vom Druck den Energieverbrauch — Q ²⁾ bei der Überführung des festen Kohlenstoffs in einatomigen Kohlenstoffdampf (Sublimationswärme) zu berechnen. Es wurden dabei zwei Wege eingeschlagen: einerseits wurde unter der Annahme, daß die von Lummer angegebene »Temperaturkurve« als Dampfdruckkurve des Kohlenstoffs anzusehen ist, die Sublimationswärme auf Grund der Clausius-Clapeyronschen Gleichung berechnet; es resultierten bei Zimmertemperatur und für Diamant 287 kcal/Grammatom. Andererseits wurde auf Grund der beim Atmosphärendruck besonders exakten Messungen Lummers der Siedepunkt bei diesem Druck zu 4200° abs. angenommen und mit Hilfe des Nernstschen Wärmetheorems unter Benutzung der theoretischen chemischen Konstante des einatomigen Kohlenstoffdampfes für die Sublimationswärme der Wert 140 kcal erhalten, der sehr stark von dem auf dem ersten Weg berechneten abwich. Wegen dieser Diskrepanz habe ich die Frage nach dem genauen Wert von Q und der damit eindeutig zusammenhängenden Absolutwerte der Bindungsenergien für offen gehalten und die runden Zahlen 150 kcal und 300 kcal als die wahrscheinlichen Grenzwerte von Q angegeben; in einer kleinen Tabelle 4 (l. c., S. 656) wurden die daraus und dem Zwischenwert 225 kcal sich ergebenden anderen Energiebeträge angeführt. Um dem Bedürfnis zu entsprechen, alle weiteren Schlüsse durch Zahlenwerte zu veranschaulichen, habe ich als Grundlage der Rechnung den zuerst von mir erhaltenen Wert 287 kcal benutzt. Von mehreren Seiten³⁾ sind die so erhaltenen Resultate als die von mir angegebenen Werte bezeichnet worden, obwohl ich hervorgehoben habe: »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«.

Inzwischen ist aus dem Lummerschen Institut eine Abhandlung

¹⁾ Ztschr. f. Physik 1, 101 [1920].

²⁾ Diese Bezeichnung Q wird hier statt der in der früheren Arbeit benutzten $2y'$ mit Absicht angewandt, um jeden Anschein des Hypothetischen zu vermeiden.

³⁾ vergl. z. B. A. v. Weinberg, l. c. und B. 54, 2173 [1921]

von Frl. H. Kohn¹⁾ erschienen, die einen wesentlichen Fortschritt in der Frage nach der Sublimationswärme des Kohlenstoffs bedeutet. Zum Teil unter Umrechnung der ursprünglichen Temperaturenzahlen von Lummer, zum Teil auf Grund neuer Messungen erhielt H. Kohn für die Sublimationswärme aus Beobachtungen am positiven Krater bei Unterdruck 189 kcal, bei Überdruck 152 kcal und schließlich bei genereller Betrachtung aller Messungen 163 kcal, welcher Wert nach Umrechnung auf Zimmertemperatur und Diamant 168 kcal ergibt. Diese Zahlen stehen den sich aus dem Nernstschen Theorem ergebenden 140 kcal viel näher, als der Wert 287 kcal, so daß die Grenzen, zwischen welchen die Sublimationswärme liegen dürfte, viel enger geworden sind. Da der aus dem Siedepunkt beim Atmosphärendruck erhaltenen Zahl 140 kcal eine kleinere Unsicherheit anhaftet, als den aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung berechneten, wird man als »gewogenen« Mittelwert der Zahlen 168 und 140 den abgerundeten Wert 150 kcal zurzeit als den wahrscheinlichsten ansehen dürfen.

Es sei aber ausdrücklich hervorgehoben, daß auch jetzt noch diesem Wert eine nicht unbeträchtliche Unsicherheit anhaftet. Seine Berechnung hat zunächst zur Voraussetzung, daß der Kohlenstoffdampf bei 4200° einatomig ist. Wie weit das Nichtzutreffen dieser Voraussetzung die Resultate beeinträchtigen könnte, hat Frl. Kohn eingehend untersucht. Von deren mir freundlichst mitgeteilten Resultaten darf ich hier erwähnen, daß, wenn man bei 4200° und einem Gesamtdruck von 1 Atm. im Gleichgewicht mit festem Kohlenstoffdampf neben einatomigen auch zweiatomige Moleküle annimmt und den Dissoziationsgrad der letzteren zwischen 99 % und 1 % variieren läßt, nach dem Nernstschen Theorem sich für die gesamte Bildungswärme Q des Diamanten aus freien Atomen Werte zwischen 140 kcal und 173 kcal ergeben. Bei noch größerer Stabilität der hypothetischen zweiatomigen Moleküle würde der Wert von Q natürlich noch höher liegen.

Auch die von A. Thiel in der auf S. 2844 folgenden Mitteilung geäußerten, nicht ohne weiteres von der Hand zu weisenden Zweifel, ob man es bei den Messungen von Lummer-Kohn mit Gleichgewichtszuständen zwischen dem festen Kohlenstoff und seinem Dampf zu tun hat, zeigen, daß es sich bei den obigen Werten vielleicht nur um die untere Grenze von Q handelt.

Wir können somit in dem heutigen Stand der Frage den Wert von rund 150 kcal, in voller Übereinstimmung mit meiner ersten

¹⁾ Ztschr. f. Physik 3, 143 [1920].

Arbeit, als die untere Grenze von Q ansehen; im Falle der Gültigkeit der erwähnten beiden Voraussetzungen, nämlich der Einatomigkeit des Kohlenstoffdampfes bei 4200° und des Vorliegens eines Gleichgewichtszustandes in den Lummerschen Versuchen, wäre diese Zahl zugleich als der zurzeit wahrscheinlichste Wert anzusehen.

Da bei den weiteren Ausführungen nur die untere Grenze von Q von Bedeutung ist, seien hier in der Tabelle 1 für einige der wichtigsten Bindungsenergien ¹⁾ neben ihrer Abhängigkeit von Q (Spalte 3) deren untere Grenze, die aus $Q = 150$ kcal folgt (Spalte 4), angegeben.

Tabelle 1.

1	2	3	4
Q_D	$2y'$	Q	150 kcal
Q_{C-C}	y_1	$Q/2 - 4.3$	70.7
Q_{C-H}	x	$Q/4 + 45.2$	82.7
Q_{CO_2}	z	$Q + 94.4$	244.4
$Q_{C=C^2)}$	y_2	$2y_1 - 26$	115.4
$Q_{C=C^3)}$	y_3	$3y_1 - 52$	160.1

Der Spalte 3 liegen zugrunde die Werte: $z - 2y = 103^4)$, der Zuwachs der V.-W. ⁵⁾ für CH_2 157, V.-W. des atomaren H 74.4, des Äthylens 340, des Acetylens 312 kcal.

Es sei noch erwähnt, daß A. v. Weinberg für die Größe Q die Zahl 177.6 kcal angibt. Da aber, was v. Weinberg entgangen ist, diesem Wert die durch nichts begründete ⁶⁾ Annahme zugrunde liegt, daß die Energie der C—C-Bindung gleich der der C—H-Bindung ist, kommt ihm seiner Ableitung nach keine reelle Bedeutung zu.

Auch die von A. M. van Liempt ⁷⁾ im Anschluß an J. J. van Laar zu 215.7 kcal angegebene Sublimationswärme des Kohlenstoffs ruht auf so vagen Voraussetzungen, daß sich ein näheres Eingehen erübrigt.

2. Die Energie der doppelten und dreifachen Bindung.

Wenn auch die Tabelle 1 andere Werte für die doppelte und dreifache Bindung angibt, als die mit Hilfe der Zahl 287 kcal in der

¹⁾ Für aromatische Bindungen ergeben sich nach A. v. Steiger, B. 53, 666 [1920], in der Spalte 3 bzw. 4: für die C—C-Bindung $\frac{2}{3}Q - 4$ bzw. 96 kcal, für C—H-Bindung $\frac{1}{3}Q + 42$ bzw. 92 kcal.

²⁾ Im Äthylen.

³⁾ Im Acetylen.

⁴⁾ Wegen dieses Zahlenwertes vergl. K. Fajans, Ph. Ch. 99, 395 [1921].

⁵⁾ V.-W. = Verbrennungswärme.

⁶⁾ Auf die Ausführungen v. Weinbergs geht W. Hückel in der anschließenden Mitteilung (S. 2839) näher ein.

⁷⁾ Z. a. Ch. 115, 218 [1921].

vorigen Arbeit berechneten, so bestätigt sie folgende früher gezogene Konsequenz: die Bildungswärme einer doppelten ($=C=C=$) oder dreifachen ($-C\equiv C-$) Bindung ist größer als die einer einfachen Bindung. Da dieses Resultat von A. Thiel und W. Herz in Zweifel gezogen wurde, sei seine Richtigkeit noch auf einem der Form nach etwas anderen Wege bewiesen.

Bezeichnen wir die Bildungswärme der einfachen, doppelten, dreifachen Bindung mit y_1, y_2, y_3 , so können wir die Verbrennungswärme des Äthans, Äthylens, Acetylens durch folgende Gleichungen ausdrücken, wobei wie immer angenommen wird, daß die Bildungswärme der C—H-Bindung in allen diesen Verbindungen die gleiche ist:

$$-6x + 6v - y_1 + 2z = 370 \text{ kcal} \quad (1).$$

$$-4x + 4v - y_2 + 2z = 340 \quad (2).$$

$$-2x + 2v - y_3 + 2z = 312 \quad (3).$$

Fügen wir dazu die Gleichung:

$$z - 2y = 103 \text{ kcal} \quad (4),$$

so ergibt die Kombination von (1), (2) und (4):

$$2y_1 - y_2 = 25 \text{ kcal}^1) \quad (5)$$

und aus (1), (3) und (4)

$$3y_1 - y_3 = 51 \text{ kcal} \quad (6).$$

Die Verbrennungswärme des Diamanten lautet:

$$z - Q = 94.4 \text{ kcal} \quad (7).$$

Aus (4) und (7) folgt

$$Q - 2y_1 = 8.6 \text{ kcal} \quad (8).$$

Aus Gl. (5) und (8) ergibt sich nun, daß damit $y_2 \leq y_1$ wird, müßte $y_1 \leq 25 \text{ kcal}$. sein, d. h. $Q \leq 59 \text{ kcal}$.

Die Energie der doppelten Bindung könnte also nur dann kleiner als die der einfachen sein, wenn die Spaltungswärme des festen Kohlenstoffs in Atome kleiner als 59 kcal wäre²⁾. Da aber ein so niedriger Wert für einen Stoff, dessen Sublimationstemperatur bei Normaldruck bei 4200° liegt, vollkommen ausgeschlossen ist³⁾ — im Abschnitt 1 sind ja dafür als untere Grenze 150 kcal angegeben worden —, ist als sicher zu betrachten, daß $y_2 > y_1$ ist.

Aus (5) und (6) erhält man

$$3y_2 - 2y_3 = 27 \text{ kcal} \quad (9),$$

¹⁾ Beim analogen Vergleich von Propan und Propylen resultiert 21.5 kcal. Thomsen (Ph. Ch. 1, 373 [1887]) hat bei Heranziehung von 5 ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Mittel 15 kcal erhalten.

²⁾ Aus dem Thomsenschen Wert 15 kcal in Gl. (5) würde für Q sogar nur 39 kcal als obere Grenze folgen.

³⁾ Bei dem bei 2600° siedenden Kupfer beträgt diese Größe bereits 75 kcal.

woraus folgt, daß $y_3 \leq y_2$ ist, wenn $y_3 \leq 27$ kcal, da aber ein so kleiner Wert nach dem obigen unmöglich ist, muß

$$y_3 > y_2 > y_1 \dots \dots \dots (10)$$

sein.

Ich glaube, daß damit der von A. Thiel geforderte »unwiderlegliche« Beweis für die Richtigkeit der von mir vertretenen Auffassung über die relative Stärke der Bindungen geliefert ist.

Nun meint Thiel, daß diese Auffassung in striktem Widerspruch mit der jedem Chemiker geläufigen Unbeständigkeit der Stoffe mit mehrfachen Bindungen steht, und nach W. Herz »werden jedenfalls die meisten Chemiker mit Thiel der Meinung sein, daß, entgegen Fajans, eine mehrfache Kohlenstoffbindung eine Energiespeicherung darstellt«. Wenn man von der Unbeständigkeit oder von der Energiespeicherung irgend eines Zustandes spricht, muß man gleich hinzufügen, mit welchem anderen Zustand der Vergleich gezogen wird. Es sollen deshalb die ungesättigten Stoffe vier anderen Zuständen, die einem Vergleich zugänglich sind, gegenübergestellt werden, um zu sehen, wie sich meine thermochemischen Resultate zu den Tatsachen verhalten.

1. Die große Bildungswärme etwa des Äthylens oder Acetylens aus Atomen, die meine Berechnungen ergeben, fordert, daß diese Stoffe gegenüber den freien Atomen bei Zimmertemperatur sehr beständig sein müssen. Eine diesem Resultat »feindliche Tatsache« existiert jedoch nicht, denn einen freiwilligen Zerfall dieser Gase in freie C- und H-Atome hat noch niemand beobachtet.

2. Mit der Tatsache, daß die Bildungswärme dieser Stoffe aus festem Kohlenstoff und molekularem Wasserstoff negativ ist, sind meine Ergebnisse durch einfache algebraische Gleichungen verknüpft und stehen mit ihr in vollem Einklang, wie die Tabelle l. c., S. 659 und die Ausführungen S. 660 meiner Arbeit zeigen.

3. Der Vergleich von gesättigten und ungesättigten Stoffen der gleichen Zusammensetzung läßt sich am besten im Falle von Isomeren, wie Cyclohexan und Hexylen durchführen. Nach P. Zubow¹⁾ beträgt deren Verbrennungswärme im flüssigen Zustande:

Cyclohexan (Hexamethylen)	Hexylen (C ₆ H ₁₀ .CH:CH ₂)
935.9 kcal.	952.4 kcal.

Das Cyclohexan, dessen wahre Verdampfungswärme gleich 6.6 kcal ist, dessen V.-W. im Dampfzustande somit $935.9 + 6.6 = 942.5$ kcal beträgt, verhält sich bekanntlich sehr annähernd so, als ob es lauter normale einfache C—C-Bindungen hätte, denn man bekommt für die V.-W. für 1 CH₂-Gruppe darin $942.5 : 6 = 157.1$ kcal in bester Übereinstimmung mit dem aus gesät-

¹⁾ vergl. die von W. Swientoslawski, Am. Soc. 42, 1092 [1920], umgerechneten Werte.

tigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen abgeleiteten Wert. Wir können es also als einen gesättigten Kohlenwasserstoff betrachten, und in der Tat ist ja das Cyclohexan ein viel beständigerer Stoff als das ungesättigte Hexylen. Da die Verbrennungswärme, also auch der Energieinhalt, des Hexamethylens kleiner als die des Hexylens ist, so erscheint bei diesem Vergleich die doppelte Bindung »energiespeichernd«. Das widerspricht aber meiner Behauptung, daß eine doppelte Bindung energieärmer ist als eine einfache, durchaus nicht. Zählt man nämlich die Zahl der Bindungen in den zwei Isomeren ab, so findet man sofort, daß die Differenz ihrer Verbrennungswärmen zu der Gleichung:

$$2y_1 - y_2 = 16.5 \text{ kcal.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5')$$

führt, die nur den Vergleich von zwei einfachen Bindungen mit einer doppelten ermöglicht, aber nichts über die relative Stärke einer einfachen und einer doppelten Bindung auszusagen vermag. Da die Gl. (5') bis auf einen kleinen Unterschied im Zahlenwert mit der Gl. (5) identisch ist, letztere aber mit den von mir angegebenen Bindungsenergien im vollen Einklang steht, kann auch hier von einem Widerspruch meiner Auffassung mit den Tatsachen nicht die Rede sein.

4. Schließlich sei die Unbeständigkeit der Verbindungen mit doppelten Bindungen in Gegenwart von verschiedenen additionsfähigen Stoffen, z. B. H_2 , an dem Beispiel des Äthylens erörtert, wobei mit etwas anderen Zahlen eine bereits auf S. 660 durchgeführte Rechnung wiederholt wird. Wir denken uns den Übergang von Äthylen und H_2 zu Äthan so von statten gehen, daß zunächst unter Energieverbrauch eine doppelte Bindung (-115.4 kcal) gelöst wird, und ein Wasserstoffmolekül in Atome gespalten wird (-81.3 kcal) und dann unter Energiegewinn eine einfache $C-C$ ($+70.7$)- und zwei neue $C-H$ (2×82.7)-Bindungen entstehen. Die Bilanz ist ein Energiegewinn von 39.4 kcal , in bestem Einklang mit der Unbeständigkeit der doppelten Bindung. Doch handelt es sich auch hier nicht um eine Unbeständigkeit einer doppelten Bindung gegenüber einer einfachen, sondern einer doppelten $C=C$ und einer $H-H$ -Bindung gegenüber einer einfachen $C-C$ und zwei neuen $C-H$ -Bindungen.

Die relative Unbeständigkeit der doppelten Bindung gegenüber der einfachen bedeutet also nicht¹⁾, daß eine doppelte Bindung leichter zu spalten ist, als eine einfache, sondern nur, daß es leichter ist, eine doppelte Bindung in eine einfache zu überführen, als eine einfache aufzuheben.

Wenn auch, wie aus Obigem hervorgeht²⁾, der Vergleich einer doppelten Bindung mit einer einfachen bei den meisten Reaktionen gar nicht in Erscheinung tritt, wird sich die Tatsache, daß die dop-

¹⁾ vergl. J. Thiele, A. 306, 92 [1899].

²⁾ Die meisten der obigen Beweise gewinnen durch die Benutzung der Absolutwerte der Bindungsenergien übrigens nur an Übersichtlichkeit und Anschaulichkeit, man kann sie aber auch direkt aus den Verbrennungswärmen ableiten.

pelte Bindung fester ist als eine einfache, bei jedem Versuch der theoretischen Erfassung der physikalischen Natur der Bindungen von prinzipieller Bedeutung erweisen. So schreibt A. Werner¹⁾: »Die Eigenschaften der Verbindungen mit sogenannten mehrfachen Bindungen sprechen ebenfalls gegen die Auffassung der Valenzeinheit als unveränderliche Einzelkraft, wie im Folgenden dargelegt werden soll. Der ursprünglichen Bedeutung der mehrfachen Bindungen liegt die Annahme zugrunde, daß zwei Atome nicht nur durch eine, sondern auch durch mehrere Einzelkräfte (Valenzen) miteinander verbunden sein können. Das ganze Verhalten der Verbindungen mit mehrfachen Bindungen widerspricht jedoch der Annahme einer solchen verstärkten Bindung der Atome, denn die durch Doppelbindungen miteinander verbundenen Atome sind chemischen Angriffen viel leichter unterworfen, als die nur mit einer Valenzeinheit verketteten.« Ohne hier zu der Frage der Valenzeinheit als Einzelkraft Stellung nehmen zu wollen, möchte ich nur hervorheben, daß obige, von dem großen Chemiker gegebene Argumentation sich nicht aufrecht erhalten läßt, denn mehrfache Bindungen sind Stellen verstärkter Bindung der Atome.

Das, was hier ausführlich für Doppelbindungen besprochen wurde, läßt sich natürlich leicht auch auf dreifache Bindungen übertragen. So steht die von Thiel berührte Unbeständigkeit der Acetylen-Derivate im direkten Zusammenhang damit, daß Acetylen, bezogen auf festen Kohlenstoff und H_2 , eine endotherme Verbindung (Bildungswärme -56 kcal) ist. Dabei kommt jedoch als Erklärung nicht die von Thiel zur Diskussion gestellte besondere Festigkeit der hypothetischen Atomverkettung $C \equiv C$ gegenüber $-C \equiv C-$ in Betracht, sondern die Tatsache, daß im festen Kohlenstoff (Diamant) für 1 C-Atom zwei einfache Bindungen²⁾, für 2 C-Atome also 4 einfache Bindungen in Rechnung zu stellen sind, die gegenüber einer dreifachen Bindung wesentlich energieärmer sind, denn es ist nach (6) schon $3 y_1 - y_3 > 0^3)$.

Sehr berechtigt ist hingegen die Heranziehung der Atomverkettung $C \equiv C$ bei der Diskussion einer anderen Frage: Thiel meint,

¹⁾ Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 4. Aufl., S. 76 [1920].

²⁾ vergl. dazu die klaren Ausführungen von A. v. Baeyer, B. 18, 2281 [1885].

³⁾ Bezeichnet man die Bildungswärme der hypothetischen Bindung $C \equiv C$ mit y_4 , so gilt jedenfalls $4 y_1 > y_4$, was daraus folgt, daß im Diamantgitter keine zweiatomigen Moleküle, sondern durch lauter einfache Bindungen verknüpfte Atome vorzufinden sind.

daß, wenn die Festigkeit der Bindungen in der Reihenfolge einfach, doppelt, dreifach steigt, eine vierfache Bindung, d. h. die Atomverkettung $C \equiv C$, besonders stabil sein müßte, was mit der als Grundlage der Berechnung der Sublimationswärme des Kohlenstoffs angenommenen Einatomigkeit des Kohlenstoffdampfes bei 4200° in Widerspruch wäre. Dazu ist Folgendes zu bemerken: Vor allem ist es fraglich, ob man zu einer derartigen, allerdings sehr verlockenden, Extrapolation berechtigt ist. Da wir über die Natur der Bindungen nichts wissen, ist es durchaus nicht ausgeschlossen, daß trotz der steigenden Festigkeit der Bindungen $C - C \equiv$, $- C = C =$, $- C \equiv C -$ die Bindung $C \equiv C$ gegenüber freien C-Atomen, zumal bei sehr hohen Temperaturen unbeständig ist. Aber selbst wenn der Kohlenstoffdampf bei 4200° überwiegend zweiatomig sein sollte, würde das an meinen Betrachtungen qualitativ nichts ändern. In diesem Falle würde sich die Energie, die nötig ist, um Diamant in einatomigen Kohlenstoffdampf zu verwandeln, folgendermaßen berechnen¹⁾:

Die aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung von Frl. Kohn erhaltene Sublimationswärme von etwa 160 kcal würde sich auf die Moleküle C_2 beziehen, deren Spaltungswärme in Atome, entsprechend der Beständigkeit bei so hohen Temperaturen, mindestens 200 kcal/Mol. betragen²⁾ müßte, somit $Q > \frac{1}{2} (160 + 200) = 180$ kcal, d. h. man bekommt für Q auch in diesem Falle einen Wert von derselben Größenordnung wie der von mir benutzte.

Es sei noch kurz das Verhältnis der hier diskutierten Resultate zu der Baeyerschen Spannungstheorie besprochen. A. v. Baeyer führt in seiner diesbezüglichen berühmten Arbeit³⁾ die von J. Thomsen auf Grund falscher Voraussetzungen berechneten Absolutbeträge der Bindungsenergien an: Für die einfache Bindung 14.8, für die zweifache 15.0, für die dreifache 0.7 kcal. v. Baeyer meint dazu: »Bei dem Übergang der doppelten zu der dreifachen Bindung wird die Festigkeit so abgeschwächt, daß zur Lösung der dreifachen Bindung 0.7 kcal ausreichen. Das stimmt sehr gut mit dem Prinzip VII.«

Doch ist der Grundgedanke der Spannungstheorie durchaus auch mit dem richtigen Ansteigen der Festigkeit der Bindungen in der Reihenfolge einfach, doppelt, dreifach zu versöhnen, wenn nur die Ungleichungen gelten⁴⁾: $y_2 < 2 y_1$ und $y_3 < y_2 + y_1$. Es genügt ja anzunehmen, daß z. B. in der doppelten Bindung die eine Bindung die normale Richtung und normale Energie besitzt, die zweite dagegen eine Ablenkung, Spannung und dementsprechend Verminderung der

¹⁾ Das Resultat einer näheren Behandlung dieser Frage durch Frl. Kohn ist im Abschnitt I bereits erwähnt worden.

²⁾ W. Nernst, Wärmesatz, S. 121 [1918]. ³⁾ B. 18, 2277 [1885].

⁴⁾ Dies ist für die Werte der Tabelle der Fall.

Bildungsenergie erfährt. Natürlich widerspricht auch die näherliegende Vorstellung, daß beide Bindungen von der normalen Richtung abgelenkt werden, nicht der tatsächlichen Abstufung der Energiewerte¹⁾.

3. Chemische Kräfte in Krystallen.

Schließlich sei noch die von Thiel berührte Frage über die Rolle der chemischen Kräfte beim Aufbau der Krystalle gestreift. Thiel meint, daß es sich dabei »sicherlich vorherrschend nur um die Wirkungen von Nebenvalenzen handeln kann«. Es würde zu weit führen, hier auf diese in den letzten Jahren prinzipiell weitgehend geklärte Frage einzugehen, es sei nur unter Hinweis auf die Literatur²⁾ des Gegenstandes erwähnt, daß die kürzeste Antwort auf diese Frage in den Begriffen Atomgitter, Ionengitter, Molekülgitter enthalten ist. In einem Ionengitter, wie dem des Kochsalzes, sind die Kräfte, die das Gitter zusammenhalten, durchaus identisch mit den Kräften, die in einem dampfförmigen NaCl-Molekül herrschen, und zwar sind sie vorwiegend elektrostatischer Art. Das Gitter wird hier also durch die »Hauptvalenzen« gehalten, und die Sublimationswärme ist von derselben Größenordnung wie die Dissoziationswärme der Molekel in freie Ionen³⁾. Auf der anderen Seite sind Gitter von vielen organischen Verbindungen, etwa des festen Hexans, sicherlich nur durch »Nebenvalenzen« zusammengehalten, es sind typische Molekülgitter, wie sich u. a. eindeutig daraus ergibt, daß die molare Sublimationswärme z. B. des festen Hexans nur 8 kcal, während die Energie, die zur Aufspaltung seiner dampfförmigen Molekel in Atome nötig ist, aus den in Tabelle I angegebenen Werten sich zu 1511 kcal berechnet.

Was nun speziell die »zu den Grundlagen der in Rede stehenden Theorie gehörende Vorstellung, daß die Atome im Krystallgitter des Diamanten durch eben dieselben Valenzkräfte aneinander gekettet sind, wie in den aliphatischen Verbindungen«, anbelangt, so gibt Thiel zu, daß diese Vorstellung »etwas ungemein Verführerisches« hat, glaubt aber, daß sie »einer exakten physikalischen Prüfung nicht Stich halten wird«. Dazu möchte ich nur erwähnen, daß diese Vorstellung in meiner Arbeit durchaus nicht zum ersten Male vorkommt⁴⁾, sie ist aus

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: vergl. auch die soeben erschienene Arbeit von J. P. Wibaut (Rec. des travaux chim. des Pays Bas 41, 441 [1922]), in der einige der hier behandelten Fragen diskutiert sind.

²⁾ W. Nernst, Theoretische Chemie, 8.—10. Aufl., S. 351 [1921]; A. Reis, Ztschr. f. Phys. 1, 204, 299 [1920]; 2, 57 [1920]; Z. El. Ch. 26, 408, 412 [1920]; W. Kossel, Ztschr. f. Phys. 1, 398 [1920].

³⁾ vergl. besonders A. Reis, l. c.

⁴⁾ Literatur, vergl. Nernst, l. c.

Analogiebetrachtungen schon öfters hergeleitet worden. Der Fortschritt, den meine Arbeit in dieser Hinsicht brachte, besteht aber darin, daß sie auf thermochemischem Wege eben den exakten quantitativen Beweis für die Richtigkeit dieser Vorstellung gebracht hat. Die diesbezüglichen Zweifel von Thiel verstehe ich um so weniger, als auch er die von keiner Seite bis jetzt bestrittene Richtigkeit dieses Beweises anzuerkennen scheint, wenn er schreibt, daß sich aus meinen Berechnungen »als für den Chemiker wichtigstes Ergebnis zunächst die energetische Gleichheit der Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen in gesättigten aliphatischen Verbindungen mit der gegenseitigen Bindung der Kohlenstoffatome im Gitter des Diamanten ergibt.« Der von mir gegebene Beweis bestand in dem Nachweis der sehr angenäherten Übereinstimmung zwischen den Ausdrücken $z - 2y = 103 \text{ kcal}$ für aliphatische Kohlenwasserstoffe und $z - 2y' = 94.4 \text{ kcal}$ für Diamant. Daß übrigens die aus der kleinen Differenz zwischen den zwei Zahlenwerten scheinbar sich ergebende geringe Verschiedenheit der Kräfte im Diamant und den Verbindungen wohl auch nicht besteht, glaube ich neuerdings¹⁾ durch den Nachweis gezeigt zu haben, daß diese Differenz auf die gegenseitige Wirkung entfernter Atome zurückführbar ist, wodurch zum ersten Male auch »Nebenvaleenzen« in den Kreis dieser Betrachtungen einbezogen wurden.

4. Prioritätsansprüche A. v. Weinbergs.

Die in der anschließenden Mitteilung von W. Hückel nachgewiesenen starken Mißverständnisse, die v. Weinberg in seinen sachlichen Betrachtungen unterlaufen sind, erklären es, daß er auch seinen Anteil an der Entwicklung der Frage und insbesondere das Verhältnis seiner Arbeiten zu der meinen ganz falsch beurteilt. Da aber eine erneute, mit Hilfe der HHrn. A. v. Steiger und W. Hückel durchgeführte, langwierige Analyse der ursprünglichen Arbeit v. Weinbergs ergeben hat, daß auch ich seine Ausführungen nicht in allen Punkten ganz richtig besprochen habe, muß ich, um die unzweifelhaften Verdienste v. Weinbergs ins rechte Licht zu stellen, kurz auf die Frage zurückkommen.

Zwischen den Ableitungen v. Weinbergs und den meinen besteht zunächst der Unterschied, daß, während v. Weinberg die V.-W. in Atomkonstanten zerlegt, ich von vornherein mit Bindungskonstanten gerechnet habe. Auf letzterem Wege war sofort die Beziehung zwischen der Energie der C—C-Bindungen in Kohlenwasserstoffen und der von mir auf Grund des Diamantgitters ebenfalls nach Bindungen zerlegten V.-W. des Diamanten zu finden. v. Weinberg dagegen vergleicht die V.-W. des Kohlenstoffs mit

¹⁾ Ph. Ch. 99, 395 [1921].

seiner Größe x , die er als »den Anteil an der V.-W. ansieht, welcher einem C-Atom im Molekül zukommt«, d. h. als »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«¹⁾.

Ein solcher Vergleich ist zunächst unverständlich, denn im elementaren Kohlenstoff muß das C-Atom nur von C- und nicht, wie in Kohlenwasserstoffen, auch von H-Atomen losgelöst werden. v. Weinberg scheint nun die Berechtigung zu diesem Vergleich in dem von ihm als bewiesen gehaltenen Schluß gesehen zu haben, daß die Energie der C—C- und die der C—H-Bindung gleich ist. Da aber dieser Schluß als ungerechtfertigt angesehen werden muß²⁾, habe ich die von v. Weinberg erzielte Übereinstimmung der Zahlenwerte von x und der V.-W. des Kohlenstoffs für zufällig gehalten.

Nun haben aber inzwischen W. Swientoslawski³⁾ und A. v. Steiger⁴⁾ die Beziehung zwischen den Atomkonstanten und Bindungskonstanten bei Kohlenwasserstoffen klargelegt⁵⁾; dabei hat sich überraschenderweise gezeigt, daß die v. Weinbergsche Größe x von der Energie der C—H-Bindungen gar nicht abhängt, sondern mit der von mir mit $z - 2y$ bezeichneten Größe identisch ist⁶⁾; sie stellt somit den Anteil nicht, wie v. Weinberg meint, eines beliebigen, sondern eines quaternären C-Atoms vor. Wenn somit die von v. Weinberg hervorgehobene Übereinstimmung der erwähnten Zahlenwerte in Wirklichkeit nicht zufällig ist, so ist doch die Behauptung v. Weinbergs, daß der »Satz von der (annähernden) Gleichheit der C-Bindungen im Diamant und aliphatischen Kohlenwasserstoffen... zuerst von mir (v. Weinberg) bewiesen« wurde⁷⁾, gänzlich unberechtigt. Denn erstens hat v. Weinberg nicht nur keine quantitative Betrachtung über die Bindungen im Diamantgitter angestellt, sondern überhaupt nicht von Diamanten, sondern von der V.-W. des Kohlenstoffs im allgemeinen gesprochen, obwohl ja die Bindungsverhältnisse im Diamanten und im Graphit ganz verschieden sind. v. Weinberg hat denn auch das Resultat seines Vergleichs in der viel unbestimmteren Form ausgedrückt, daß beim »Verdampfen des festen Kohlenstoffs überwiegend chemische Kräfte zu überwinden sind«⁸⁾.

Zweitens konnte v. Weinberg selbst diesen Satz nicht beweisen, da er die Bedeutung seiner Größe x auch noch nach dem Erscheinen meiner Arbeit

¹⁾ v. Weinberg, B. 53, 1347 [1920]. ²⁾ vergl. W. Hückel, l. c.

³⁾ Am. Soc. 42, 1945 [1920]. ⁴⁾ B. 54, 1389 [1921].

⁵⁾ vergl. auch H. Kauffmann, Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution (1920); W. Hückel, J. pr. [2] 103, 241 [1921] und die folgende Mitteilung S. 2839.

⁶⁾ Wie ich nach dieser Klarlegung bemerkt habe, könnte man die Beziehungen zwischen Atomkonstanten und Bindungskonstanten schon aus den in den Arbeiten von J. Thomsen, Ph. Ch. 1, 371 [1887], angegebenen Formeln ablesen, doch sind diese Formeln von diesem Gesichtspunkt aus bis jetzt nicht betrachtet worden.

⁷⁾ B. 54, 2172 [1921].

⁸⁾ B. 52, 1503 [1919].

nicht klar erfaßt hat, wie sich aus dem oben zitierten Satz ergibt, in dem von der Loslösung des C von H die Rede ist. Wie weitgehend zufällig im Rahmen der v. Weinbergschen Überlegungen die erst durch meine und v. Steigers Analyse erwiesene Richtigkeit seines Vergleiches ist, zeigt am besten sein ganz analoger Vergleich des »Anteils des Wasserstoffs an der V.-W. der Kohlenwasserstoffe«¹⁾ mit der V.-W. von $\frac{1}{2} \text{H}_2$, also mit $-\frac{1}{2} \text{QHH} + h^2$). Denn das, was v. Weinberg so nennt, mit y bezeichnet und als $-\frac{1}{2} \text{QCH} + h$ deutet, hat in Wirklichkeit die Bedeutung $-\text{QCC} + \frac{1}{2} \text{QCH} + h^2$), so daß seine Ableitung von QCH aus QHH durchaus nicht, wie v. Weinberg meint, allgemein, sondern nur unter der Voraussetzung, daß $\text{QCC} = \text{QHH}$ ist, einen Sinn hat.

Wenn ich somit die Behauptung v. Weinbergs, ich hätte einen zuerst von ihm bewiesenen Satz »später übernommen«²⁾ oder darauf »Schlußfolgerungen gegründet«³⁾, mit Entschiedenheit zurückweisen muß, kann ich nicht ohne Bewunderung die Intuition anerkennen, mit der v. Weinberg als erster herausgefühlt hat, daß die Analyse der Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe und des festen Kohlenstoffs zu Aussagen über die Natur der Kräfte im letzteren führen kann. Wie ich schon in meiner ersten Mitteilung hervorgehoben habe, sind meine Betrachtungen durch die Arbeit v. Weinbergs angeregt worden. Allerdings meint v. Weinberg, daß ich ihn in dem Punkte, der den unmittelbaren Anstoß zu meiner Arbeit gegeben hat, nämlich in der Heranziehung der Lummerschen Versuche zur Berechnung der Sublimationswärme des Kohlenstoffs, »völlig mißverstanden habe«⁴⁾; und in der Tat muß ich zugeben, daß, wenn ich jetzt die verschiedenen Äußerungen v. Weinbergs über Schmelzwärme und Verdampfungswärme des Kohlenstoffs oder über »gasförmigen Kohlenstoff« zusammenstelle, es mir unmöglich ist, daraus seine Meinung herauszufinden.

Zusammenfassend möchte ich erwähnen, daß ich alle qualitativen Resultate meiner ersten Arbeit vollinhaltlich aufrecht erhalte, die von mir zu 150 kcal angegebene untere Grenze für die Bildungswärme des festen Kohlenstoffs aus freien Atomen und die sich daraus ergebende untere Grenze der anderen Bindungsenergien (vergl. Tabelle, S. 2829) auch jetzt für richtig ansehe und auf Grund der wertvollen Arbeit von Frl. H. Kohn es für möglich halte, daß diese Werte nicht weit von den wahren Werten entfernt sind.

¹⁾ B. 52, 1504 [1919]; 53, 1349 [1920]. ²⁾ vergl. Hückel, S. 2839.

³⁾ B. 54, 2172 [1921]. ⁴⁾ Ztschr. f. Physik 3, 337 [1920].

⁵⁾ B. 53, 1350 [1920].