

**310. Walter Hückel: Bemerkungen zu den Arbeiten v. Weinbergs »Verbrennungswärme und Dissoziierungsarbeit«.**

[Aus d. Physik.-chem. Abtlg. d. Chem. Laborat. d. bayer. Akad. d. Wiss. in München.]

(Eingegangen am 6. Juli 1922.)

Die Ergebnisse der Berechnung der Bindungsenergien in organischen Verbindungen, die v. Weinberg<sup>1)</sup> vor einiger Zeit in diesen Berichten veröffentlicht hat, sind außerordentlich überraschend und stehen in einigen Punkten im Gegensatz zu den Rechnungen von Fajans<sup>2)</sup>. Bei der Wichtigkeit einer Klarstellung der Sachlage möchte ich, einer Aufforderung von Hrn. Prof. Fajans entsprechend, im Folgenden die wenig durchsichtige Berechnungsweise v. Weinbergs einer Prüfung unterziehen. Es sei vorweggenommen, daß sich seine Rechenmethoden als unzulässig erweisen, so daß ein wesentlicher Teil seiner Ergebnisse, insbesondere die Gleichheit der fünf wichtigsten organischen Bindungen, unbewiesen bleibt. Das sei im Folgenden an einigen der wichtigsten Punkte dargetan.

**1. v. Weinbergs Beweis der Gleichheit der C—C- und C—H-Bindung<sup>3)</sup>.**

v. Weinberg zerlegt die Verbrennungswärme  $V$  eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs  $C_nH_{2n+2}$  einerseits in den Anteil der C-Atome  $nx$  und den Anteil der H-Atome  $(2n+2)y$  an der V.-W.<sup>4)</sup>; andererseits denkt er sich sämtliche C—C- und C—H-Bindungen unter dem Energieaufwand  $Q_{CC}$  bzw.  $Q_{CH}$  pro Bindung gelöst; er erhält so folgende Gleichungen, in denen  $c$  die V. W. eines freien C-Atoms in  $O_2$  zu  $CO_2$ ,  $h$  den entsprechenden Wert für ein freies H-Atom bedeutet:

$$nx + (2n + 2)y = V = -(n - 1)Q_{CC} + nc - (2n + 2)Q_{CH} + (2n + 2)h \quad (1).$$

Man kann durch Variation von  $n$  beliebig viele ähnliche Gleichungen erhalten; von diesen sind aber nur zwei voneinander unabhängig. Es lassen sich daraus also wohl die zwei Unbekannten  $x$  und  $y$  der ersten Zerlegungsart berechnen, dagegen erfordert die Lösung des Problems, die vier Unbekannten  $Q_{CC}$ ,  $Q_{CH}$ ,  $c$ ,  $h$  zu berechnen, zwei neue Gleichungen. Physikalische Messungen erlauben die Berechnung von  $h$ , so daß von den Größen  $Q_{CC}$ ,  $Q_{CH}$ ,  $c$  nur noch eine bekannt zu sein braucht, um alle Einzelwerte berechnen zu können. Fajans<sup>5)</sup> hat zur Ermittlung von  $c$  die Sublimationswärme des festen Kohlenstoffs herangezogen, während v. Weinberg die Werte von  $Q_{CC}$  und  $Q_{CH}$  nur auf Grund der obigen Gleichungen zu gewinnen versucht, was, wie bereits Fajans betont hat, unmöglich ist, denn das würde bedeuten, aus zwei Gleichungen drei Unbekannte berechnen zu können.

<sup>1)</sup> B. 52, 1501 [1919]; 53, 1347, 1353, 1519 [1920].

<sup>2)</sup> B. 53, 643 [1920].

<sup>3)</sup> l. c., S. 1348.

<sup>4)</sup> V.-W. = Verbrennungswärme.

<sup>5)</sup> l. c.

Zu diesem Zwecke betrachtet v. Weinberg<sup>1)</sup> die Gesamtenergie, die nötig ist, um alle C- und H-Atome eines Kohlenwasserstoffs unter Aufhebung aller Bindungen zu isolieren:

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

Er zerlegt sie in der durch die Klammern angedeuteten Weise, indem er die zur Trennung einer C—H-Bindung nötige Energie zur einen Hälfte dem beteiligten C-, zur andern dem H-Atom zuteilt; danach würde also der Ausdruck links den Anteil der für die Isolierung der  $n$  C-Atome aufzuwendenden Energie vorstellen, und die Klammer rechts das gleiche für die  $2n+2$  H-Atome bedeuten. Gegen diese physikalisch ganz willkürliche und wenig anschauliche Definition des Anteils der C- und H-Atome an der V.-W. ließe sich rein rechnerisch nichts einwenden, wenn man sie auf einen einzelnen Kohlenwasserstoff anwenden würde. Darin aber, daß v. Weinberg den so willkürlich definierten Anteil der  $n$  C-Atome als proportional  $n$  ansieht, wie seine Gleichung:

$$nx = [-(n-1) Q_{CC} - (n+1) Q_{CH}] + nc \quad (3)$$

zeigt, ist der Fehler aller seiner Schlüsse enthalten.

Denn man ersieht sofort, daß, wenn über die ja erst zu ermittelnden Werte von  $Q_{CC}$  und  $Q_{CH}$  nichts bekannt ist, man nicht behaupten darf, daß der linke Klammerausdruck in (2) proportional  $n$  wächst, da dies weder  $n-1$ , noch  $n+1$  tun. Nur wenn  $Q_{CC} = Q_{CH}$  ist, wird der Klammerausdruck gleich  $-2n Q_{CC} = -2n Q_{CH}$ , und seine Definition als Anteil der  $n$  C-Atome erlangt nur dann für alle  $n$  einen Sinn. v. Weinberg bemüht sich umgekehrt, aus der Gleichung (3) die Gleichheit von  $Q_{CC}$  und  $Q_{CH}$  abzuleiten, übersieht dabei aber, daß das, was er beweisen will, in seiner Überlegung als Voraussetzung bereits enthalten ist.

Den Beweis für die Gleichheit der C—C- und C—H-Bindung ist v. Weinberg mithin schuldig geblieben. Sollte sich einmal auf dem von Fajans gewiesenen Wege die Richtigkeit dieser Behauptung herausstellen, so würden die darauf basierenden Zahlenwerte v. Weinbergs, soweit sie keine weiteren Voraussetzungen einschließen — sie werden bei der Besprechung seiner Schlußtabelle zusammengestellt — praktische Bedeutung erlangen. Sonst muß man für  $x$  und  $y$  die allgemein gültigen Werte  $x = -2 Q_{CC} + c$ ,  $2y = Q_{CC} - 2 Q_{CH} + 2h$  einsetzen, die man aus (1) leicht erhält<sup>2)</sup>.

## 2. Energie-Inhalt der doppelten und dreifachen Bindung<sup>3), 4)</sup>.

Der Berechnung und Deutung einer anderen Reihe von Zahlenwerten v. Weinbergs liegen jedoch weitere Irrtümer zugrunde. So

<sup>1)</sup> l. c., S. 1348.

<sup>2)</sup> vergl. v. Steiger, B. 54, 1389 [1921] und Hückel, J. pr. [2] 108, 248 [1921].

<sup>3)</sup> l. c., S. 1357.

<sup>4)</sup> vergl. hierzu die voranstehende Mitteilung von Fajans.

sind seine gegen Fajans gerichteten Erörterungen über den Energieinhalt der doppelten und dreifachen Kohlenstoffbindung im Vergleich zur einfachen aus folgendem Grunde falsch.

v. Weinberg sieht in den Zahlenwerten seiner Gleichungen für:

$$\text{Äthan} \quad \frac{1}{2}(370.9 - 6y) = 95.5 = x \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

$$\text{Äthylen} \quad \frac{1}{2}(340 - 4y) = 110 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

$$\text{und } (5) - (4) = 14.5$$

der Reihe nach den Wert der V.-W. eines einfach und eines doppelt gebundenen C-Atoms, und in der Differenz den Energie-Überschuß der doppelten über die einfache Bindung. Durch richtige Zerlegung der V.-W. des Äthylens und Einsetzen der oben angeführten Werte für x und y wird man auf die wahre Bedeutung der Zahlen 110 und 14.5 geführt:

$$\frac{1}{2}(-Q_{C=C} + 2c - 4Q_{CH} + 4h) - [2Q_{CC} - 4Q_{CH} + 4h] = 110$$

$$110 = -\frac{1}{2}Q_{C=C} - Q_{C-C} + c$$

$$110 - x = 14.5 = -\frac{1}{2}Q_{C=C} + Q_{C-C}.$$

14.5 bedeutet also nicht, wie v. Weinberg meint, den Energie-Überschuß einer einfachen über eine doppelte, sondern einer einfachen über eine halbe Doppelbindung.

Für die Bedeutung der Zahl 31.9 bei dreifacher Bindung findet man ganz entsprechend:

$$31.9 = \frac{3}{2}Q_{C-C} - \frac{1}{2}Q_{C\equiv C}.$$

In die Weinbergsche Schlußstabelle<sup>1)</sup> sind diese Irrtümer nicht eingegangen, denn dort finden sich — unter der Voraussetzung  $Q_{CC} = Q_{CH}$  berechnet — die Werte für:

$$C-C \ 88.8, \ C=C \ 148.6, \ C\equiv C \ 202.6,$$

also in Übereinstimmung mit Fajans ganz richtig: Doppelte und dreifache Bindungen sind stärker als einfache.

### 3. Berechnung von $Q_{C-O}$ , $Q_{O_2}$ usw.<sup>2)</sup>.

Die Bedeutung der Größe  $V_{CO}$ <sup>3)</sup> ist, wie v. Weinberg richtig findet, für Aldehyde wie Ketone  $r - Q_{CC}$ , wenn r die V.-W. der freien Carboxylgruppe  $C=O$  bedeutet; seine Ableitung ist aber auch hier nicht einwandfrei. Der Vergleich des Zahlenwertes dieser Größe mit der V.-W. des Kohlenoxyds (CO) und der V.-W. eines Äthers mit der Bindung  $C-O-C$  führt v. Weinberg zu den angenähert gültigen Beziehungen:

$$\begin{aligned} Q_{CO} &= Q_{C=O} + Q_{C-C}, \\ Q_{CO} &= Q_{C-O-C} + Q_{C-C}, \\ Q_{C=O} &= Q_{C-O-C} \end{aligned} \quad \left\{ \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6) \right.$$

Diese Gleichungen schließen nur die Voraussetzung ein, daß in allen betrachteten Verbindungen alle C-C-Bindungen unter sich und ebenso alle C-H-Bindungen unter sich gleiche Stärke haben.

<sup>1)</sup> l. c., S. 1528.

<sup>2)</sup> l. c., S. 1519.

<sup>3)</sup> l. c., S. 1351.

Aus obigen interessanten Beziehungen leitet v. Weinberg<sup>1)</sup> unter eigenartigen Annahmen über die Valenzbetätigung im Kohlenoxyd und unter der wieder unbewiesenen Behauptung, daß die hier vorkommenden Bindungsenergien  $Q_{C-O}$ ,  $Q_{C-C}$ ,  $\frac{1}{2} Q_{C-O}$ ,  $\frac{1}{2} Q_{(CO)}$  gleich sind, seine Werte  $Q_{O_2}$ ,  $Q_{H_2O}$  usw. her, die in Wirklichkeit jeder Begründung durch Tatsachen entbehren.

#### 4. Berechnung von $Q_{N\equiv N}$ usw.<sup>2)</sup>.

Besonders auffallend erscheint es, daß auch bei Stickstoffverbindungen der von v. Weinberg für  $Q_{CC} = Q_{CH}$  berechnete Zahlenwert 88,8, den er aus  $2h - 2y$  erhalten hat, auftritt. Dies liegt darin begründet, daß die V.-W. des Ammoniaks  $90,3 = 3y$  ist. Wenn man die Gleichung v. Weinbergs<sup>3)</sup>:

$$2 \cdot 75,8^4) = -6 Q_{NH} + Q_{N\equiv N} + 3 (Q_{H_2O} - \frac{1}{2} Q_{O_2})$$

etwas anders schreibt:

$$2 \cdot 90,3^4) = -6 Q_{NH} + Q_{N\equiv N} + 6h = 3y = 3 Q_{CC} - 6 Q_{CH} + 6h,$$

so folgt:

$$\underline{6 Q_{NH} - Q_{N\equiv N} = 6 Q_{CH} - 3 Q_{CC}} \quad . \quad . \quad . \quad (7).$$

Indem v. Weinberg hierin für  $Q_{N\equiv N}$  willkürlich  $3 Q_{N-N}$  schreibt, hat er auf beiden Seiten der Gleichung analoge Ausdrücke, und es erscheint ihm, da er  $Q_{CH} = Q_{CC}$  annimmt, verlockend,  $Q_{NH} = Q_{N-N} = Q_{C-C} = Q_{CH}$  zu setzen. Sein zu dem Zwecke angesetzt, die Bildungswärme des Ammoniaks benutzender, angeblicher Beweis führt jedoch auch lediglich zu obiger Gleichung, ergibt also für die Einzelwerte der Bindungen nichts.

Zum Beweise dient ihm, daß die Bildungsenergie des  $NH_3$  aus  $N_2$  und  $H_2 = 11,25$  gleich  $\frac{3}{2} \cdot 7,5$ , dem »intramolekularen Energieplus des  $H_2$ -Moleküls« ist. Die Zahl 7,5, erhalten aus der V.-W. des Wassers  $67,5 = -Q_{H-H} + 2h$  durch Subtraktion von  $2y = 60$ , bedeutet aber, wie man sieht:  $2h - Q_{H-H} - Q_{CC} + 2 Q_{CH} - 2h$ , also:

$$\begin{aligned} 3 \cdot 7,5 &= 6 Q_{CH} - 3 Q_{CC} - 3 Q_{HH} \\ \underline{2 \cdot 11,25} &= \underline{6 Q_{NH} - Q_{N\equiv N} - 3 Q_{HH}} \\ 6 Q_{NH} - Q_{N\equiv N} &= 6 Q_{CH} - 3 Q_{CC}, \end{aligned}$$

d. i. die oben aus der V.-W. abgeleitete Gleichung.

<sup>1)</sup> vergl. Steiger, B. 53, 1766 [1920].

<sup>2)</sup> l. c., S. 1520.

<sup>3)</sup> l. c., S. 1522.

<sup>4)</sup> v. Weinberg hat irrtümlich die Verdampfungswärme des Wassers zu 90,3 addiert (das ein  $Q_{H_2O}$  sich auf  $H_2O$  gasf. bezieht) und schreibt an dieser Stelle  $2 \cdot 104,8$ , hat jedoch, wie die weitere Rechnung zeigt, anscheinend richtig mit 75,8 weitergerechnet. Im Folgenden ist, da sich  $h$  auf die Verbrennung zu  $H_2O$  fl. bezieht, mit der direkt beobachteten V.-W. 90,3 gerechnet.

Von den aus der V.-W. des Äthyl- und Trimethylamins erhaltenen Ergebnissen<sup>1)</sup> ist das Resultat  $Q_{NC} = Q_{NH} - 11.7$  nur unter der Voraussetzung richtig, daß  $Q_{CC} = Q_{CH}$ . Allgemein gilt:

$$Q_{CC} - Q_{CH} + Q_{NH} - Q_{NC} = 11.7.$$

Die weiteren Rechnungen dieses Abschnittes gehen teils auf die nach obigen Ausführungen unbewiesene Behauptung  $Q_{NH} = Q_{N-N} = Q_{CC}$ , teils auf den Wert von  $Q_O$ , zurück und haben daher keine reale Unterlage.

### 5. Berechnung von $Q_{CCl}$ usw.<sup>2)</sup>.

Den hier gefundenen Beziehungen liegt nur die unbewiesene Voraussetzung  $Q_{CC} = Q_{CH}$  zugrunde, und nur dann gilt die Gleichung  $Q_{CCl} = Q_{HCl}$ . Allgemein gilt, wie man durch eine kurze Rechnung aus der (fast völligen) Gleichheit der V.-W. von Chlormethyl = 155.6<sup>3)</sup> und der Größe  $x + 2y = 156$  findet:

$$\begin{aligned} -3Q_{CH} + c + 2h - Q_{CCl} + Q_{HCl} &= -Q_{CC} + c + 2h - 2Q_{CH} \\ Q_{CC} - Q_{CH} &= Q_{CCl} - Q_{HCl} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8). \end{aligned}$$

Der Unterschied der Bindungsenergien, mit denen Kohlenstoff einerseits an Kohlenstoff, andererseits an Wasserstoff gebunden ist, ist angenähert gleich dem Unterschied der Bindungsenergien, mit denen Chlor an die gleichen Elemente gebunden ist. Dieser Satz gilt übrigens nur unter der — sicher nur angenähert gültigen — Voraussetzung, daß die Stärke der C—H-Bindungen eines Kohlenwasserstoffs durch den Eintritt von Chlor nicht verändert wird.

### 6. v. Weinbergs Schlußtablelle<sup>4)</sup>.

v. Weinbergs Zahlen der Schlußtablelle sind nach Obigem verschieden zu bewerten. Frei von unbewiesenen Voraussetzungen sind nur die schon früher bekannten Zahlen für HCl, HBr, HJ. Lediglich auf die Voraussetzung  $Q_{CC} = Q_{CH}$ , die v. Weinberg nicht bewiesen hat, sind gegründet die Werte für die C—C-, C—H-, C=C-, C≡C-, C—Cl-, C—Br-, C—J-Bindung. Alle übrigen Zahlen gründen sich außerdem noch auf weitere unbewiesene Behauptungen.

Als bleibender Wert der Arbeiten v. Weinbergs ist festzustellen, daß in ihnen zum erstenmal auf eine Reihe interessanter Beziehungen (6), (7), (8) zwischen dem Energie-Inhalt verschiedener organischer Verbindungen hingewiesen worden ist.

<sup>1)</sup> l. c., S. 1522.

<sup>2)</sup> l. c., S. 1524.

<sup>3)</sup> HCl gasf., aus Berthelots Wert 172.9—17, der Lösungswärme der HCl.

<sup>4)</sup> l. c., S. 1528.