

311. A. Thiel: Zur Thermochemie der Kohlenstoffbindungen (ein Nachtrag).

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität Marburg.]

(Eingegangen am 6. Juli 1922.)

Hr. K. Fajans hatte die große Freundlichkeit, mir das Manuskript seiner Erwiderung auf meine Bemerkungen¹⁾ zur Einsicht zuzusenden. In dem sich hieraus ergebenden Briefwechsel sind die früheren Differenzpunkte so weitgehend verschwunden, daß ich mich auf ganz wenige Zusatzbemerkungen zu der vorausgehenden Arbeit²⁾ von Fajans beschränken kann.

Ich bin nach wie vor der Meinung, daß sich aus Versuchen am Lichtbogen in der Lummerschen Anordnung kein einigermaßen sicherer Anhalt für den Wert des Dampfdruckes von Kohlenstoff bei gegebener Temperatur gewinnen läßt. Denn es handelt sich hierbei nach meiner Überzeugung nicht um ein einfaches Verdampfungsphänomen, sondern um das Auftreten stationärer Zustände, an denen chemische Reaktionen des Kohlenstoffs mit Luft-Bestandteilen eine hervorragende Rolle spielen. Darauf weist schon der anormale Zusammenhang zwischen dem Druck und dem vermuteten Schmelzphänomen hin. Ich bin selbst damit beschäftigt, zuverlässige Daten für den Dampfdruck von Kohlenstoff zu gewinnen, und möchte daher auf Einzelheiten dieser Frage nicht eingehen, bevor eigene Ergebnisse vorliegen.

Die Kenntnis paarweise zusammengehöriger Werte von Temperatur und Dampfdruck spielt aber in den Überlegungen von Fajans nur insofern eine Rolle, als daraus die Verdampfungswärme des Kohlenstoffs berechnet werden kann. Auch die Frage nach dem Molekularzustande des Kohlenstoffdampfes, in der ich an der Annahme der Mehratomigkeit bei den in Frage kommenden Temperaturen gerade auf Grund der Resultate von Fajans festhalte, ist nicht von entscheidender Bedeutung. Denn es kann eine etwaige Berichtigung der ursprünglichen Ansicht von Fajans in diesem Punkte ja ebenfalls nur zu einer unwesentlichen Änderung des Wertes der Verdampfungswärme des Diamanten beim Übergange in isolierte Atome führen. Unwesentlich sind solche Verschiebungen dieses Wertes deswegen, weil sie nur den Zahlenwert der einzelnen Bindungsenergien ändern, jedoch die bei unserer Diskussion im Vordergrund stehende Frage nach der Festigkeit der mehrfachen Bindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen im Verhältnis zu derjenigen der einfachen Bindung nicht berühren können.

Ich habe mich nämlich inzwischen davon überzeugt, daß mein Einwand gegen die von Fajans abgeleitete Reihenfolge der Bindungsenergien in den genannten Fällen sich nur dann aufrecht erhalten ließe, wenn man für die

¹⁾ B. 53, 1378 [1920].

²⁾ siehe S. 2826.

Verdampfungswärme des Diamanten einen unwahrscheinlich kleinen Wert setzen dürfte, eine Bedingung, zu deren Erfüllung die vermutlich noch erforderlichen Korrekturen an dem jetzt mit Fajans anzunehmenden vorläufigen Werte der Verdampfungswärme aller Voraussicht nach nichts beitragen können.

So stehe ich denn nicht an, anzuerkennen, daß der gegenwärtige Stand der Erkenntnis zwangsläufig zu den von Fajans entwickelten Schlüssen hinsichtlich der energetischen Beziehungen zwischen den verschiedenen Bindungsarten zweier Kohlenstoffatome führt. Ich glaube, daß die noch schärfere Heraushebung und Begründung dieser wichtigen Folgerung und die Befreiung des Ergebnisses von verschiedenen anfänglichen Bedenken für den Chemiker von großem Interesse ist.

Ein letzter Differenzpunkt betraf die Rolle der normalen chemischen Valenzen beim Zustandekommen der Krystallstruktur.

Bei meiner Anregung zur Prüfung der Folgerungen von Fajans auf physikalischem Wege hatte ich einen unabhängigen, neuen Weg im Auge, der auf die Messung des Arbeitsaufwandes bei der Trennung längs einer ausgesprochenen Spaltungsfläche hinausläuft. Es ist mir aber inzwischen selbst zweifelhaft geworden, ob dieser Weg überhaupt praktisch gangbar ist. Auch in der Bewertung des augenfälligen Unterschiedes in der »Härte« von Diamant und Graphit im Sinne eines Einwandes gegen die Annahme von Bindungskräften gleicher Größenordnung in diesen beiden Fällen bin ich schwankend geworden, weil hier wesentliche krystallmechanische Komplikationen (Gleiterscheinungen) eine entscheidende Rolle spielen können.

Die hervorragenden Leistungen der valenzchemischen Gittertheorie erkenne ich natürlich nicht im geringsten. Ich habe nur darauf hinweisen wollen, daß in homöopolaren Systemen auch die Nebenvalenzen Beachtung verdienen. Beim Kohlenstoff dürfte eine eindeutige Entscheidung schwierig sein wegen der vermutlich sehr annähernden Gleichheit beider Arten von Valenzkräften. Um den Ursprung meiner Bedenken in dieser Hinsicht zu kennzeichnen, schließe ich mit der Frage: Welche Valenzkräfte halten beim krystallisierten Argon die Atome im Krystallgitter zusammen?