

62. A. v. Weinberg: Verbrennungswärme und Dissoziierungsarbeit (III.).

(Eingegangen am 14. Dezember 1922.)

Die Ergebnisse der in den Jahren 1919 und 1920 veröffentlichten Berechnungen über die Festigkeit der wichtigsten Bindungen der organischen Chemie waren in einer Tabelle zusammengestellt worden¹⁾. Es handelte sich dabei um einen ersten Versuch, Anhaltspunkte für diese Größen zu geben. Die Berechnung einiger ergänzenden Zahlen wurde an anderer Stelle²⁾ veröffentlicht. Den Werten lag der empirische Betrag der Dissoziierungsarbeit im einfachsten Falle des H_2 -Moleküls zugrunde, für die Franck, Knipping und Krüger 81.3 (± 5.7) kcal gefunden hatten.

Kürzlich hat nun Lyman³⁾ das ultraviolette Helium-Spektrum entdeckt, dessen Terme die Seriengrenze, also die Ionisierungs-Spannung liefern. Aus dieser folgt aber ein um 0.7 Volt niedrigerer Wert für He, als die direkten Messungen von Franck ergeben hatten. Es beruht dies auf einer von Franck schon früher vermuteten Fehlerquelle⁴⁾. Da die optischen Werte unbedingt genau sind, müssen die Werte für die Ionisation des Wasserstoffs, sowie die Elektronen-Affinität der Halogene neu berechnet werden. Ferner hat v. Angerer das von Franck vorhergesagte kontinuierliche Spektrum des Chlors aufgefunden⁵⁾, aus dessen roter Kante sich die Elektronen-Affinität ergeben sollte. Cario und Franck⁶⁾ haben nun noch einen ganz neuen Weg zur Bestimmung der Dissoziierungsarbeit von H_2 eingeschlagen, der darauf beruht, daß diesem Hg-Atome beigemengt und letztere durch Licht einer Hg-Lampe angeregt werden. Durch die Strahlung wird dann die Spaltung von H_2 -Molekülen herbeigeführt, und dieser Sensibilisationsprozeß kann dazu benützt werden, mit Hilfe der Einsteinschen photochemischen Grundgleichung die Dissoziierungsarbeit zu berechnen. Mit neuen Versuchen zur Messung der Dissoziierungsarbeit der Halogene sind v. Wartenberg und Henglein⁷⁾ beschäftigt. Während für J_2 und Br_2 die bisher angenommenen Werte 36 bzw. 47 kcal ziemlich zuzutreffen scheinen, steht heute schon fest, daß die Dissoziierungsarbeit für Cl_2 sehr viel kleiner ist, als man bisher glaubte und statt 113 kcal nur etwa 60—70 kcal betragen dürfte. Auch Trautz und Stäckel kommen zu diesem Resultat⁸⁾.

Sobald die verschiedenen neuen Zahlen vorliegen, soll eine Nachprüfung der Tabelle erfolgen. Doch veranlassen mich zwei Arbeiten von K. Fajans⁹⁾ und von W. Hückel¹⁰⁾, die leicht zu irrigen Auffassungen führen könnten, schon heute zu einigen Bemerkungen.

Einfache Bindungen.

Ausgehend von thermischen Betrachtungen war ich zu dem Schlusse gekommen, daß die C-C-Bindung ein eigenartiges Verhalten zeigt. Wenn Kohlenstoff, z. B. in Form von Diamant¹¹⁾, verbrannt und dabei in Atome

¹⁾ B. 53, 1528 [1920]. ²⁾ Ztschr. f. Phys. 3, 337 [1920].

³⁾ Nature, 26. Aug. 1922. ⁴⁾ Ztschr. f. Phys. 11, 155 [1922].

⁵⁾ Ztschr. f. Phys. 11, 167 [1922]. ⁶⁾ Ztschr. f. Phys. 11, 161 [1922].

⁷⁾ B. 55, 1003 [1922]; Z. a. Ch. 123, 137 [1922].

⁸⁾ Z. a. Ch. 122, 81 [1922]. ⁹⁾ B. 55, 2826 [1922]. ¹⁰⁾ B. 55, 2839 [1922].

¹¹⁾ Die Behauptung von Fajans, ich hätte nur Kohlenstoff, nicht aber Diamant, berücksichtigt, ist irrig; s. B. 52, 1503 u. 1504 [1919].

zerteilt wird, so sind dabei nicht wie sonst Kohäsionskräfte (Schmelzwärme, Verdampfungswärme) zu überwinden, sondern die Zerteilung ist ein rein chemischer Vorgang. Man kann dies auch so ausdrücken: Ist C-Dampf einatomig, dann ist die Sublimationswärme gleich der Energie der chemischen Bindung. Um eine Vorstellung über die absolute Größe dieser Dissoziierungsarbeit zu gewinnen, wurden die Verbrennungswärmen von Kohlenwasserstoffen mit zu Hilfe genommen. Auf Grund theoretischer Vorstellungen über den Atombau von H und C nach Bohr und der Leichtigkeit vieler Umlagerungen hatte ich vermutet, daß zwischen der Festigkeit von C.C und C.H kein erheblicher Unterschied vorhanden sein könne. Die Tatsache, daß die Verbrennungswärmen von Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Methan und Tetramethylmethan, sich annähernd additiv berechnen lassen, obwohl im ersten Falle ein C nur an H, im letzten ein C nur an C gebunden ist, oder die Gleichheit der Verbrennungswärmen aller Octane diente als Unterlage einer Berechnung, die für die Dissoziierungsarbeit des Diamants $177.6 (\pm 11.4)$ kcal ergab. Fajans hat recht, wenn er darauf hinweist, daß hier eine hypothetische Annahme mit zugrunde liegt. Daß aber diese »Intuition«, wie Fajans¹⁾ es nennt, im wesentlichen das Richtige getroffen hat, ergibt sich aus dem Folgenden:

Fajans, der zuerst die Wichtigkeit des aufgeworfenen Problems erkannte, schloß, daß, wenn gasförmiger Kohlenstoff wirklich einatomig ist und wenn auf C-Dampf im Kohle-Lichtbogen gewisse thermodynamische Näherungsgleichungen anwendbar wären, die Sublimationswärme des Kohlenstoffs unter Zugrundelegung der Versuche von Lummer über die Helligkeit bei verschiedenen Drucken berechnet werden könnte²⁾. Diese Hypothese war um so gewagter, als eine Rechnung, die ich versucht hatte, um aus dem Lummerschen Resultat mit Hilfe der Troutonschen Gleichung zur Verdampfungswärme und durch Addition der theoretisch berechneten Schmelzwärme des Kohlenstoffs zur Sublimationswärme zu gelangen, zu einem Ergebnis geführt hatte, das mir mit den Tatsachen nicht vereinbar schien³⁾. Fajans' Resultate schwankten in weiten Grenzen. Als wahrscheinlichsten Wert für die Dissoziierungsarbeit des Diamants nahm er 287 kcal an, eine Zahl, die mehr als 100 kcal größer war als die von mir angenommene, und deren Richtigkeit ich bestritt⁴⁾. Fajans und seine Schüler veröffentlichten dann umfangreiche Arbeiten unter Verwertung dieser hohen Zahl.

So standen sich die Meinungen schroff gegenüber, als aus dem Lummerschen Laboratorium von H. Kohn neue, exaktere Helligkeitsmessungen des Kohle-Lichtbogens veröffentlicht wurden⁵⁾. Daraus ergaben sich jetzt für die Sublimationswärme des Kohlenstoffs Zahlen von 189—152 kcal, und H. Kohn nahm für Diamant als wahrscheinlichsten Wert 168 kcal an, eine Zahl, die innerhalb der Fehlergrenze mit der von mir angenommenen (177.6 ± 11.4) kcal übereinstimmt.

Für die Festigkeit der C.H-Bindung hatte ich den Wert 88.8 (± 5.7) kcal angegeben. H. Kohn berechnete für diese Größe nunmehr den Wert 87 kcal⁶⁾.

¹⁾ l. c., S. 2838.

²⁾ Es lag mir fern, die Verdienste von Fajans bestreiten zu wollen, wenn ich von Folgerungen sprach, die er »erfreulicherweise« gezogen habe. Zu seiner scharfen Entgegnung lag kein Anlaß vor.

³⁾ B. 52, 1503 [1919].

⁴⁾ B. 53, 1351 [1920].

⁵⁾ Ztschr. f. Phys. 3, 143 [1920].

⁶⁾ l. c., S. 154.

Der Stand der Dinge ist also heute der, daß beide Wege zu annähernd dem gleichen Ergebnis geführt haben. Ist die Hypothese von Fajans annähernd richtig, wie es nach den Versuchen von H. Kohn nunmehr den Anschein hat, so muß auch meine Hypothese der Wahrheit gleich nahe kommen. Eine sichere Theorie wird sich erst geben lassen, wenn es einmal gelungen ist, den Atombau des Kohlenstoffs völlig klarzustellen. Der Versuch von Landé¹⁾, durch die Annahme eines Synchronismus der intraatomaren Bewegungen im Diamant die chemischen Kräfte elektrostatisch zu berechnen, hatte bis jetzt noch keinen befriedigenden Erfolg. Erst Bohrs neueste Theorie²⁾ des Baus der C-Atome wird vermutlich zum Ziele führen.

Waren die Werte für die Festigkeit von C.C und C.H innerhalb der Fehlergrenzen richtig angenommen, so folgt das Gleiche auch für die mit Hilfe dieser Größen berechneten anderen Dissoziierungsarbeiten. W. Hückels Kritik besteht — abgesehen von einigen unwesentlichen Korrekturen — lediglich in der Beanstandung der für C.C und C.H angenommenen Größen. Ich sehe daher davon ab, Einzelheiten zu erörtern, und bemerke nur, daß, wenn er z. B. die aus jenen Größen sich ergebende Folgerung annähernder Gleichheit von C.O. und C.H als unbegründet bezeichnet, doch wohl jeder Chemiker, der an die zahlreichen Umlagerungen von C.O-Bindungen denkt, in einem solchen Resultat eher eine Stütze der Theorie erblicken wird.

Mehrfache C-Bindungen.

Es hat nie ein Zweifel darüber bestanden, daß die C:C-Bindung, als Ganzes betrachtet, fester ist als eine C.C-Bindung, und daß sie lockerer ist als zwei C.C-Bindungen. Den Unterschied zwischen C:C und 2C.C hatte ich mit 30 kcal berechnet und auf intramolekulare Bewegungen zurückgeführt. Da sich für 2C.C aber ca. 177 kcal ergeben hatten, so waren die Energieverhältnisse klar. Die Ausführungen von Fajans erscheinen als ein Wortstreit darüber, was unter einer Doppelbindung zu verstehen ist und bedürfen daher keiner weiteren Erörterung.

Zur Frage der Natur der Doppelbindung ist von Bedeutung, daß neuerdings R. Robinson³⁾ selbständig auf Grund der Röntgen-Strahl-Analyse des Naphthalins zur Annahme der gleichen Atombewegungen gekommen ist, die ich früher entwickelt habe. W. H. Bragg⁴⁾ hat Krystalle aromatischer Körper (Naphthalin, Anthracen usw.) seinem Verfahren der Gitteranalyse durch Interferenz reflektierter Röntgen-Strahlen unterworfen und dabei festgestellt, daß die 6 C-Atome der Benzolringe nicht in einer Ebene liegen, sondern sich auf zwei parallele Ebenen verteilen, ähnlich wie die 6 C-Atome eines der Sechsecke, aus denen das Diamantgitter⁵⁾ zusammengesetzt ist. Robinson legt nun dar, daß eine solche Struktur zu Isomeren führen müsse, für die keine Anhaltspunkte in den Beobachtungen vorliegen und kommt zu dem Schluß,

¹⁾ Ztschr. f. Phys. 4, 410 [1920] und 6, 10 [1921].

²⁾ Ztschr. f. Phys. 9, 37 [1922] und Vorträge Juni 1922 in Göttingen.

³⁾ The atomic vibrations in the molecules of benzenoid substances, Nature 1922, 476.

⁴⁾ The structure of organic crystals, Proc. Phys. Soc. 34, 33; Soc. 121, 2783 [1922].

⁵⁾ W. H. Bragg verwirft übrigens, wie schon früher Hull (Phys. Rev. 10, 692) das Graphitgitter von Debye und Scherrer mit den flachen Sechsecken, das eine Übereinstimmung mit Benzolringen vortäuschte.

daß je zwei benachbarte C-Atome im Benzol um eine Mittellage derart schwingen, daß die Umkehrpunkte der Bewegungen in zwei parallelen Ebenen liegen.

Stickstoff-Bindungen.

Die Behauptung von W. Hückel, ich hätte willkürlich die Festigkeit der Bindung $N\equiv N$ gleich $3N:N$ gesetzt, ist eines seiner verschiedenen Mißverständnisse. Jenes bemerkenswerte Resultat, das durchaus mit der chemischen Verschiedenheit von $C\equiv C$ und $N\equiv N$ im Einklang steht, ergibt sich vielmehr a posteriori aus den Berechnungen auf Grund von Verbrennungswärmen. Aus diesen folgte dann ferner, daß Cyanwasserstoff die Nitrilformel $H.C\equiv N$ haben müsse, im Gegensatz zu Lemoult¹⁾, der aus der Verbrennungswärme auf die Isonitrilformel geschlossen hatte. Unabhängig von diesem Ergebnis haben nunmehr Kurt H. Meyer und H. Hopf²⁾ mit Hilfe der Verbrennungswärme und der Molekularrefraktion der Blausäure die Richtigkeit der Nitroformel bewiesen.

Hoffentlich findet sich ein chemisch-physikalisches Institut, das der Theorie die notwendigen experimentellen Unterlagen auch auf anderen Gebieten³⁾ verschafft, denn schließlich entscheiden nicht Hypothesen und Formeln, sondern Versuche.

63. Erich Krause und Bruno Wendt: Aluminiumtrialkyl-Ätherate.

[Aus d. Anorg.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 27. Dezember 1922.)

Die Aluminiumtrialkyle werden bekanntlich gewonnen durch Einwirkung von metallischem Aluminium auf Quecksilberalkyle¹⁾. In der Absicht, das Gebiet der organischen Aluminiumverbindungen neu zu bearbeiten, suchten wir nach Darstellungsmethoden, die die Verwendung der Quecksilberalkyle vermeiden.

Auf sehr bequeme Art lieferte uns halogenfreie Aluminiumalkyle die Einwirkung von Halogenalkylen bei Gegenwart von absol. Äther auf die von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron unter dem Namen »Elektronmetall« in den Handel gebrachte Legierung von Aluminium mit Magnesium²⁾. Diese reagiert in Form blanker Drehspäne mit den ätherischen Alkylhalogeniden genau so leicht wie reines Magnesium³⁾ unter gleichen Bedingungen bei der Grignardschen Reaktion und liefert bei nachfolgender Destillation den gesamten Aluminiumgehalt als halogenfreies Aluminiumalkyl, während das Halogen vom Magnesium gebunden wird und nebst dem nebenher gebildeten Alkylmagnesiumhalogenid im Rückstand verbleibt.

¹⁾ C. r. 143, 903 [1906]. ²⁾ B. 54, 1709 [1921]. ³⁾ B. 53, 1348 u. 1352 [1920].

⁴⁾ Bukton und Odling, A. Spl. 4, 109.

⁵⁾ Für die liebenswürdige Überlassung einer größeren Menge Elektronmetall sprechen wir der Direktion der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron auch an dieser Stelle unsern verbindlichsten Dank aus.

⁶⁾ Auch eine Legierung von Magnesium mit 13% Kupfer reagiert mit Halogenalkyl unter Äther genau so lebhaft wie reines Magnesium, wobei das Kupfer als rotbrauner Schwamm ungelöst bleibt. Eine Untersuchung des Verhaltens der Magnesiumlegierungen anderer Metalle gegen Halogenalkyl ist von uns in Angriff genommen.