hier die asymmetrische Synthese des Mandelsäurenitrils durchgeführt werden konnte. Es ist von besonderer Bedeutung, daß die erstere Reaktion dem Typus physiologischer Abbaureaktionen parallel zu setzen ist, während die Mandelsäurenitril-Bildung einen Typus von Aufbaureaktionen vertritt. In beiden Reaktionen ist die stereochemische Spezifität der Enzyme nachgeahmt, und dadurch die bislang in Sonderauffassung verharrende Enzym-Spezifität dem kinetisch-katalytischen Prinzip unterstellt worden.

Es erscheint mir hiernach nicht »kraß«, im Molekül der natürlichen Fermente auch sterische Anordnungen wie in den Substraten anzunehmen und, wozu ja schon van't Hoff und Fischer aufgefordert haben, z. B. aus der ausschließlichen Bildung von *d,l*-Scopolin in der Pflanze auf symmetrische Enzyme zu schließen, genau wie die beschleunigte Bildung von *d,l*-Mandelsäurenitril die Gegenwart eines symmetrischen Basen-Katalysators (Gemisch gleicher Mengen von Chinin und Chinidin) voraussetzt.

Auch können wir uns hiernach dem Grundsatz nicht verschließen, daß im Aufbau dieselben Gesetze herrschen, wie im Abbau. L. Rosenthaler¹⁾ zeigte, daß Emulsin aus Blausäure und Benzaldehyd die Bildung von *d*-Mandelsäurenitril begünstigt. Enzymatische Aufbaureaktionen sind ferner zu Dutzenden von Bourquelot und Bridel in der Glykosid-Reihe in den letzten Jahren durchgeführt worden, und diesen Forschern ist in letzter Zeit sogar die Synthese von Cellobiose²⁾ durch Enzymwirkung aus Glykose gelungen. Es sei ferner an die Estersynthesen durch Lipase erinnert, an die Synthese von Isomaltose durch Maltase, an die Bildung von Amygdalin aus Glykose und von Mandelsäurenitril durch Maltase usw.

158 A. Thiel: Zur Thermochemie der Kohlenstoffbindungen.

[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 31. Mai 1920.)

Kürzlich hat K. Fajans³⁾ Berechnungen veröffentlicht, aus denen sich 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. Weiterhin läßt sich dann auch der absolute Wert der Energie der

¹⁾ Bio. Z. 14, 238 [1909]; C. 1909, I 375.

²⁾ C. 1919, III/IV 601; C. r. 168, 1016 [1919].

³⁾ B. 53, 643 [1920].

Bindung $\equiv \text{C} - \text{C} \equiv$ zu rd. 137 kcal angeben. Die Meßbarkeit dieser Größe und damit auch die Herleitbarkeit sonstiger Atombindungsenergien aus thermochemischen Daten hat für die Chemie der Kohlenstoffverbindungen naturgemäß grundlegende Bedeutung, und so dürfte denn die Arbeit von Fajans ebenso wie die ihr folgende von A. L. von Steiger¹⁾, welche die Beziehungen zwischen Graphit und Benzolring behandelt, berechtigtes Interesse, ja Aufsehen, namentlich im Kreise der organischen Chemiker hervorrufen. Manchem reinen Chemiker wird freilich dieses Hineinspielen der modernsten Physik, namentlich der Krystall-Röntgenoptik, in Fragen, die bisher als rein chemische galten, nicht gerade sympathisch sein. Aber die Entwicklung der Wissenschaft vollzieht sich, nun einmal in überraschend schnellem Tempo in der Richtung auf die Erklärung der chemischen Wirkungen vom Standpunkte der neuesten Atomphysik, und der Chemiker wird sich wohl oder übel in diese Gedankenwelt hineinfinden müssen, wenn er sich nicht eines Tages als Fremdling in seiner eigenen Wissenschaft ziemlich hilflos vorkommen will.

Mögen die Arbeiten von Fajans und von Steiger in diesem Sinne als Ansporn dienen!

Eine andere Frage ist freilich die, ob die Dinge jetzt tatsächlich schon zu solcher Reife gediehen sind, wie es nach den angezogenen Veröffentlichungen scheinen kann.

Anlaß zur Beschäftigung mit dieser Frage gibt mir eine Bemerkung auf S. 660 in der Arbeit von Fajans, in der die von mir herührende Darstellung der Bindungsenergie-Verhältnisse in den gesättigten und den ungesättigten aliphatischen Reihen (Lehrbuch der allgemeinen Chemie von F. W. Küster und A. Thiel) als irreführend bezeichnet wird. An dieser Kritik kann der verantwortliche Lehrbuchautor unmöglich reaktionslos vorübergehen. Man wird entweder, der vielleicht richtigeren neueren Erkenntnis folgend, eine Berichtigung als irrig erkannter Anschauungen vornehmen oder aber die als unberechtigt erkannte Kritik zurückweisen müssen.

Nun ist allerdings zuzugeben, daß bisher keine irgendwie brauchbaren Anhaltspunkte für den absoluten Energiewert der verschiedenen Kohlenstoffbindungen vorgelegen haben, daß es mithin zum mindesten fraglich sein konnte, ob die Vereinigung zweier Kohlenstoffatome durch mehrfache Bindung endoenergetisch im absoluten Sinne ist. Daß bei den großen negativen Bruttobeträgen in der Acetylen-Reihe eine solche Annahme im Hinblick auf das bekannte Verhalten derartiger Stoffe und ihrer Derivate erhebliche Wahrscheinlichkeit besitzt, er-

¹⁾ B. 53, 666 [1920].

übrigt sich an dieser Stelle auszuführen. Wenn freilich nachgewiesen würde, daß in den Bruttobeträgen der Bildungsenergie aus den Elementen in »natürlichem« Zustande (z. B. Kohlenstoff als Diamant) negative Glieder enthalten sind, um deren Absolutwert man jene Bruttobeträge erhöhen muß, wenn man zur absoluten Energie der Bindung zwischen den Atomen gelangen will, so könnte sich das Bild ändern: der endoenergetische Charakter könnte vollkommen verschwinden und nur eine entsprechende Abstufung des exoenergetischen Charakters übrig bleiben. Man würde dann bei den mehrfachen Bindungen nur noch von relativer (nämlich im Vergleich mit der einfachen Bindung), nicht aber mehr (mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, wie bisher) von absoluter (auf den Atomzustand bezogener) Energiespeicherung sprechen dürfen.

Die Ergebnisse der Berechnungen von Fajans scheinen zu einer solchen Revision zu nötigen, und ich würde mich zu dieser, froh der gewonnenen besseren Erkenntnis, gern verstehen. Aber das energetische Bild soll nunmehr geradezu eine Umkehrung in sein Negativ erfahren. Die jedem Chemiker als unbeständig geläufigen Stoffe mit mehrfachen, namentlich auch gehäuften solchen Bindungen erscheinen im Lichte der Fajansschen Betrachtungen als besonders energiearm und daher besonders beständig. Ja, die Atome des Kohlenstoffs müßten danach geradezu eine hervorstechende Neigung entwickeln, sich in doppelte und erst recht in dreifache gegenseitige Bindung zu begeben. Dieses Resultat fließt mit zwingender Notwendigkeit aus den thermochemischen Ansätzen von Fajans.

Auf diesem Wege mitzugehen, muß ich allerdings ablehnen, und ich bleibe, bis unwiderleglich das Gegenteil bewiesen wird, bei der Auffassung, daß die mehrfachen Kohlenstoffbindungen zum mindesten gegenüber der einfachen (also relativ) Stellen der Energiespeicherung darstellen.

Der Wert jeder neuen Hypothese bestimmt sich nach dem Umfange des Tatsachengebietes, das sie deckt. Von diesem Standpunkte aus betrachtet, erscheint die Fajans-von Steigersche Energetik der Kohlenstoffbindungen vorläufig noch als ein erster Versuch des Eindringens in die Chemie des Kohlenstoffs. Soviel ich sehen kann, türmen sich von allen Seiten Schwierigkeiten über Schwierigkeiten, und man darf gespannt sein, wie sich die neue Hypothese mit dem ihr feindlichen Tatsachenmaterial, das die organische Chemie wohl alsbald ins Feld führen wird, abfindet.

Führt eine Hypothese zu Folgerungen, die mit den Tatsachen nicht vereinbar sind, so ist sie entweder der Erweiterung bedürftig, oder die ganze Grundlage ist unhaltbar. Ich selbst sehe keine Mög-

lichkeit, z. B. die besonders stark ausgeprägte Unbeständigkeit bestimmter Acetylderivate mit Hilfe der Kohlenstoffenergetik von Fajans zu erklären, es sei denn, daß man etwa die Atomverkettung $C \equiv C$ als noch beträchtlich energieärmer ansehen wollte als das System $-C \equiv C-$. Stellt man sich auf den Boden der Fajansschen Betrachtungen, so ist ja in der Tat auch kein Grund einzusehen, warum bei der gegenseitigen Absättigung auch der vierten Kohlenstoffvalenzen nicht nochmals ein erheblicher Energiebetrag entwickelt werden sollte. Daß einer solchen Annahme die schwersten stereochemischen Bedenken entgegenstehen, darf uns hier nicht stören; denn über solche setzt sich ja die Fajanssche Theorie auch jetzt schon hinweg. Setzt man die Reihe der Energiebeträge¹⁾:

in demselben Sinne fort, so kommt man (bei einer Energieerhöhung von etwa 115 kcal für jede weitere Valenzabsättigung) auf schätzungsweise 480 kcal für die Bindung $C \equiv C$.

Bei derartigen Energieverhältnissen muß, auch wenn man nicht gleich an die gegenseitige Absättigung aller vier Kohlenstoffvalenzen denkt, die Existenz von einatomigem Kohlenstoffdampf recht fragwürdig erscheinen. Je höher die Bildungswärme, desto höher ist bekanntlich auch die Temperatur, bei der ein bestimmter Dissoziationszustand des Dampfes erreicht wird. Schon bei gegenseitiger Bindung zweier Kohlenstoffatome mit nur drei Valenzen — warum sollte eine Molekel $C \equiv C$ ²⁾ mit je einer freien Kohlenstoffvalenz nicht existieren können? — würde eine 50-proz. Spaltung in Einzelatome schätzungsweise erst bei rd. 8000° (abs.) erreicht sein, und für die Molekel $C \equiv C$ wären dazu über 10000° (abs.) erforderlich.

Die Annahme von einatomigem Kohlenstoffdampf bildet aber eine der Grundlagen, auf denen die Ableitungen von Fajans beruhen, und somit werden diese Grundlagen gerade durch Folgerungen aus der Theorie selbst erschüttert.

So kann ich mich denn mit der von Fajans gegebenen Energetik der Kohlenstoffbindungen vorläufig nicht befreunden; denn sie führt m. E. zu unhaltbaren Konsequenzen.

Zu den Grundlagen der in Rede stehenden Theorie gehört auch die Vorstellung, daß die Atome im Krystallgitter des Diamanten durch

¹⁾ K. Fajans, l. c. S. 660.

²⁾ Wer an den freien Valenzen Anstoß nimmt, kann sich Gebilde von der Zusammensetzung $\begin{array}{c} C=C \\ | \quad | \\ C-C \end{array}$ vorstellen.

eben dieselben Valenzkräfte aneinander gekettet sind wie in den aliphatischen Verbindungen, daß also die Krystallstruktur im wesentlichen chemischen Ursprungs ist. So sehr ich nun auch die Ergebnisse der modernen Krystallforschung und ihren Anschluß an die Elektronentheorie der chemischen Valenz schätze und bewundere, muß ich doch bekennen, daß nach meiner Meinung durch allgemeineres Eingehen auf die Annahmen von Fajans die Krystallforschung auf einen Holzweg geraten würde.

Denn wenn man überhaupt an die Mitwirkung von gerichteten Valenzkräften beim Aufbau der Krystallgitter denkt, so kann es sich dabei doch sicherlich vorherrschend nur um Wirkungen von Nebenvalenzen handeln. Wie wollte man sonst den räumlichen Aufbau von Krystallen niederwertiger Elemente oder gar der Edelgase erklären? Beim Kohlenstoff hat ja natürlich der Gedanke an das Vorhandensein regelrechter chemischer Bindungen zwischen den Atomen des Diamant- und des Graphitgitters etwas ungemein Verführerisches. Ich glaube nur, daß diese Anschauung einer exakten physikalischen Prüfung — wenn eine solche technisch möglich ist — nicht Stich halten wird.

Man könnte sich etwa in der Weise einen Einblick in die absolute Größe der in Rede stehenden Kräfte verschaffen, daß man den zur Zerreißung eines Krystalles längs einer bestimmten Fläche erforderlichen Arbeitsaufwand mißt. Kennt man die Gitterkonstante des Krystalles, so weiß man damit auch, wie viele Atome bei der Zerreißung von einander getrennt worden sind, und hat damit die Größe der Bindungsenergie in mechanischem Maße bestimmt. Eine exakte Messung dürfte schwierig, wenn nicht gar unmöglich sein. Aber schon die Größenordnung ließe interessante Schlüsse zu. Rein qualitativ will es mir scheinen, daß die Vorstellungen von Fajans und von Steiger bezüglich der Bindungsverhältnisse im Diamant und im Graphit der tatsächlich vorhandenen außerordentlichen Verschiedenheit der Härten keinesfalls gerecht werden können.