Über die Bindungsweise der Atome in den Kohlenstoffverbindungen. II.

Von HANS BEUTLER.

Mit 22 Figuren im Text.

3. Die einfache Kohlenstoffbindung.

Der Kohlenstoff besitzt die Koordinationszahl 4, die Zahlen für die positive und negative Valenz sind ebenfalls gleich 4. Die daraus folgende singuläre Stellung des Kohlenstoffs zeigt sich in den Charakter seiner Verbindungen, die dadurch eine zutreffende Benutzung der Valenzstriche zur Darstellung der Strukturformeln gestatten. Es wird sich zeigen, daß nach unseren Anschauungen diese Einfachheit als eine ähnliche Anordnung der Elektronenkonfiguration sich darstellt, die sowohl bei den Paraffinen als auch bei Chlor- und anderen Derivaten wiederkehrt.

Wir haben oben Komplexverbindungen des koordinativ vierwertigen Platins betrachtet und den 4 Gruppen eine starre Lagerung zugeschrieben, die das Vorkommen zweier Isomeren $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ gestattet, indem der innere Elektronenwürfel in verschiedener Weise durch die Gruppen konstituiert wird (Fig. 2). Diese Starrheit ist erklärlich dadurch, daß innerhalb des betrachteten Elektronenwürfels andere Schalen sich befinden, die erhebliche Richtkräfte durch ihre Konfiguration ausüben. Beim Kohlenstoffatom ist innerhalb der 4 Valenzelektronen nur eine Innenschale vorhanden, die von 2 Elektronen besetzt ist. Demgemäß dürften die starren Richtkräfte fehlen. Während wir also bei ionogen gebundenen Gruppen eine freie Beweglichkeit, bei den koordinativ gebundenen starre Fixierung an ein Elektronenpolyeder annahmen, formulieren wir für die an den Kohlenstoff gebundenen Atome eine Rotationsfähigkeit um die Valenzachse. Damit sind in der Übereinstimmung mit der Erfahrung Isomere der Verbindung $\text{CR}_1\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_2$ nicht möglich und außerdem leitet sich hieraus die Möglichkeit der freien Drehung zweier Gruppen

$R_1R_2R_3C-CR_4R_5R_6$ um die C-C-Achse ab, wie sie in der Strukturchemie angenommen werden muß.

Nach den Ergebnissen der physikalischen Erforschung des Atom- und Molekülbaus muß den Elektronen eine ausgeprägte Eigenbewegung zugeschrieben werden. Damit würde eine Ortsbestimmung der Elektronen jeden Sinn verlieren; es sind dann lediglich kugelförmige Räume der Affinitätswirkung formulierbar, wie sie WERNER entwickelt hat.¹⁾ Da ein Vielkörpersystem vorliegt, ist die Berechnung solcher Bewegungen unmöglich und die Ableitung chemischer Folgerungen somit ausgeschlossen.

Die Struktur des Elektronenbaus²⁾, die im folgenden entwickelt wird, soll nicht als starr, sondern als Mittellage von Schwingungen aufgefaßt werden. An einzelnen Verbindungen läßt sich zeigen, inwieweit solche Bewegungen relativ zu den gebundenen, chemischen Atomen, bzw. deren Kernen, auftreten dürften. Die Bewegungen der Elektronen werden aus dem physikalischen (wesentlich dem optischen) Verhalten abgeleitet werden können.

a) Das Methan. (Elektronenlagerung bei Wasserstoffbindung.)

Das Methan wird durch ein Kohlenstoffatom mit 4 Valenzelektronen und vier Wasserstoffatome mit je einem solchen gebildet; es sind also 8 Valenzelektronen wirksam. Die beiden Elektronen, die ohne Valenzbetätigung nahe um den Kohlenstoffkern kreisen, werden im folgenden nicht immer besonders genannt werden. Unter Kohlenstoff-„Kern“ wird dann der 6fach positiv geladene Kern mit den 2 Elektronen auf der innersten Quantenbahn verstanden, der also infolge der Schirmwirkung³⁾ noch 4fach positive Ladung besitzt und als C^{++++} (oder $\oplus$ in den Figuren) die chemische Bindefähigkeit des Kohlenstoffs trägt.

Oben S. 29 war erwähnt worden, daß ein Wasserstoffatom, das bei koordinativ 4wertigem Zentralatom an dieses gebunden wird, nicht mehr dissoziieren kann (z.B. phosphorige und unterphosphorige Säure). Der Grund für dieses Verhalten wurde in einer

¹⁾ A. WERNER, Neuere Anschauungen, 3. Aufl., 1913, S. 83.

²⁾ In der Geschichte der Strukturchemie wurde nach der Radikal- und Typentheorie durch COUPER (*C. r.* 46, 1157) und KEKULÉ (*Ann. Chem. Pharm.* 106 [1858], 279) eine ähnliche Beschränkung des Orts vorgenommen, indem sie in den Typen eine bestimmte Atomverkettung formulierten (vgl. E. HJELT, Geschichte der organischen Chemie, S. 237ff., 1916).

³⁾ A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien, 2. Aufl., 1921, S. 72.

Deformation des zentralen Elektronenpolyeders gesehen. Beim Methan ist der gebundene Wasserstoff ebenfalls nicht dissoziierbar, und im Modell lassen wir ihn deshalb in den durch die 8 Elektronen gebildeten Würfel einsinken. (Aus dieser Annahme leitet sich auch das Verhalten des Acetylens gegen Metalle ab). In unserem Modell, das die Fig. 3 darstellt, sind die 4 Wasserstoffkerne und 4 Elektronen in Würfellecken um das Kohlenstoffatom gelagert, die 4 anderen Elektronen befinden sich auf den Zentralen zwischen den Wasserstoffkernen und dem Kohlenstoffkern, ein Tetraeder bildend. Jedes außen gelegene Elektron ist gleichzeitig an je 3 Wasserstoffkerne gebunden. Quantitative Beziehungen über die Abstände der Kerne und Elektronen sind nicht zugänglich, da ein Vielkörpersystem vorliegt.

Fig. 3. CH_4 . Fig. 4. CH_4 .

In Wirklichkeit dürften sogar die Wasserstoffkerne sich noch näher am Molekülzentrum befinden als die in Fig. 3 auf dem gleichen Würfel gezeichneten Elektronen, so daß das Methanmolekül von einer negativen Sphäre umgeben ist. Es wurden nämlich Versuche angestellt, eine kristallisierte Verbindung $\text{CH}_4 + \text{CCl}_4$ zu erhalten, die jedoch zu keinem isolierbaren Körper führten. Dies wird so erklärlich: Das Tetrachlorkohlenstoffmolekül ist sicher nach außen negativ geladen (vgl. unten S. 28—29, Fig. 8, 10 und 11); nur wenn das Methan auch eine negative „Außenfläche“ aufweist, ist zu erwarten, daß beide Stoffe trotz gleicher, tetraedrischer Symmetrie kein Kristallgitter gemeinsam bilden.

Betrachten wir die Form der „Fläche“, die durch die Elektronen Fig. 3 bestimmt ist (Fig. 4). Die Dreiecksflächen (Tetraeder über Würfel) sind die „Valenzflächen“, über denen die positiven Atomreste (in unserem Falle Wasserstoffkerne) gebunden werden.

In den 4 Dreiecksmitten und an den 4 unversehrten Würfecken sind die Elektronen gelagert. Da quantitative Verhältnisse nicht angebbar sind, wird stets nur von den Winkeln an diesem Körper, nicht von der Größe der Flächen zur Ableitung weiterer Beziehungen Gebrauch gemacht werden.

Außer der entwickelten (Fig. 3) weist noch eine zweite Lagerung hohe Symmetrie-Eigenschaften auf. Diese ergibt sich, wenn wir die 4 Wasserstoffkerne auf Geraden lagern, die 4 tetraedrisch gelegene Kantenmitten des Elektronenwürfels mit dessen Mittelpunkt verbinden (Fig. 5). Für ein Modell, das die chemischen Eigenschaften wiedergibt, ist diese Anordnung ungeeignet. Zunächst ist für das

Fig. 5.

Fig. 6.

Methan selbst eine ausgesprochen negative Oberfläche, wie sie der oben beschriebene Versuch erfordert, bei dieser Anordnung nicht vorhanden. Außerdem müssen beim Äthan 2 Methylmodelle zusammengesetzt werden; 2 Modelle der Fig. 5 haben dann eine Kante gemeinsam; die freie Drehung, die durch die Tatsachen der Strukturchemie gefordert wird, würde dann alle anderen Elektronen weitgehend stören. Drittens würde die Doppelbindung durch Gemeinsamkeit einer Würfelfläche darzustellen sein (Fig. 6). Beide Körper können durch Drehungen um je 90 Grad in vier verschiedene Lagen zueinander gebracht werden, die (alle in bezug auf die Elektronenkonfiguration identisch, also gleich stabil) sich dadurch unterscheiden, daß sie vier verschiedene Lagen der Substituenten A_1 und A_2 gegen A_3 und A_4 bewirken, nämlich außer Cis- und Trans- noch 2 optische

Isomer. Diese 3 Gründe lassen uns zum ersten Modell (Fig. 4) zurückkehren.

Dieses Modell hat einige Ähnlichkeit mit J. STARKS¹⁾ Atommodell für den Kohlenstoff (Fig. 7). Während aber STARK eine Atomoberfläche, die Fig. 4 ähnelt, als materiell realisiert und diskontinuierlich positiv geladen formuliert, bedeutet die Oberfläche unseres Modells eine Art Potentialfläche, die durch die Elektronen zwischen den „Kernen“ gelegt ist. STARK läßt über den konkaven Teilen seines Körpers (Fig. 7) je 2 Valenzelektronen gelagert sein, während bei uns an den „Dreiecksflächen“ direkt die Bindung vermittelt wird.

Die Vorstellung der chemischen Valenz als Einzelkraft ist hier noch peinlicher als bei STARK vermieden, der dem „Kern“ eine Oberflächenstruktur und damit präparierte Einzelvalenzen zuerkennt.

Fig. 7.

Fig. 8. CH_3Cl .

b) Halogensubstitutionsprodukte des Methans.

Ein Chloratom besitzt 7 Elektronen in äußerer Schale, die Gruppe CH_3 ebenfalls. Beide Systeme stellen wir durch Würfel dar, deren eine Ecke abgeschrägt ist (das CH_3 durch den Tetraederwürfelkörper Fig. 4, dem ein Wasserstoffatom entzogen ist). Die Lagerung der Elektronen im Methylchlorid ist in Fig. 8 dargestellt. Die Bindung beider Atomkerne erfolgt durch wechselseitige Attraktion des Kohlenstoff-„Kernes“ auf das um den Chlorkern netzartige gelagerte Elektronensystem und des Chlor-„Kernes“ auf das CH_3 -Elektronensystem. Dabei ist eine freie Drehung beider Systeme gegeneinander um die Zentrale als Achse möglich.

¹⁾ I. STARK, Die Elektrizität im chemischen Atom. Leipzig 1915, Hirzel, S. 86 ff.

Diese Anordnung läßt sich durch Refraktionsbeobachtungen stützen. „Die lose sitzenden Elektronen im Molekül (also außerhalb unseres „Kernes“) beeinflussen den Brechungsindex, und aus diesem ergibt sich die untere Grenze (der Zahl) dieser Elektronen“.¹⁾ Die Refraktionskonstanten betragen nach den besten Bestimmungen²⁾

$$\begin{array}{l} \text{C: } R_D = 2,42 \\ \text{H: } R_D = 1,10 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{C: } R_D = 2,42 \\ \text{H: } R_D = 1,10 \end{array}} \right\} \text{CH}_3 = 5,72. \quad \text{Cl} = 5,97.$$

Die Werte für CH_3 und Cl zeigen also, wie erwartet, eine übereinstimmende Größenordnung.

Für die Verbindungen CH_2Cl_2 , CHCl_3 und CCl_4 lassen sich nach dem gleichen Prinzip (wie Fig. 8) Molekülmodelle mit Elektronenanordnung in den Würfecken entwerfen. Diese Art Kopplung der Systeme gibt einen edelgasähnlichen Charakter, also Widerstandsfähigkeit gegen Dissoziation. Wir führen eine Zeichnungsweise in der Ebene ein, die wir als „schematische Darstellung“ bezeichnen und die die Bindungsverhältnisse einigermaßen widergibt. Abgeleitet ist sie aus dem Modell Fig. 5. Dort war jeder Wasserstoffkern an 2 Elektronen direkt gebunden, weil er der Mitte einer Würfelkante zugeordnet wurde; dies wird in die Ebene übersetzt. Alle Fehler (s. oben S. 27) können wir nun durch Definitionen bei der „schematischen Darstellung“ ausschalten, also Verbindung zweier Kohlenstoff-„Kerne“ durch 2 Elektronen für den Fall der freien Drehung, durch 4 Elektronen als Ausdruck für die Möglichkeit der Cis-Trans-Isomerie und nur dieser festsetzen.

Fig. 9. CH_4 . Fig. 10. CH_3Cl .

In Fig. 9 ist das Methan dargestellt. Viele Symmetrieeigenschaften des Modells Fig. 4 kehren in diesem Schema wieder, und die Bequemlichkeit und Anschaulichkeit lassen uns diese Bilder den perspektivischen Zeichnungen vorziehen. Fig. 10 und 11 geben die Chloride CH_3Cl und CCl_4 wieder.

Fig. 11. CCl_4 .

Die Anordnung der Elektronen in den Chloriden setzt diese in Beziehung zu den Ionen und damit zu den

¹⁾ P. DRUDE, *Ann. d. Phys.* 14 (1904), 722.

²⁾ F. EISENLOHR, *Z. phys. Chem.* 75 (1910), 605.

Edelgasen. Es erscheinen in diesen Figuren Gebilde von Elektronen, die wir (s. oben S. 27) als „kondensierte Achter-Elektronen-ringe“ bezeichnet haben.

c) Die C-C-Bindung.

Zur Darstellung des Äthans verwenden wir 2 Modelle der Fig. 4 und setzen sie aneinander (Fig. 12). Die Lage der 6 gebundenen Wasserstoffkerne ist identisch mit der, die sie in VAN'T HOFFS Doppeltetraeder besitzen. Beide Systeme haben durchaus gleiche Funktion im Gegensatz zum Vorschlage von FALK und NELSON, die eine Ungleichwertigkeit der beiden Kohlenstoffatome formulieren. Fig. 13 gibt das Äthan in „schematischer Darstellung“ wieder.

Fig. 12. C_2H_6 .

Fig. 13. C_2H_6 .

Einige Folgerungen physiko-chemischer Art können wir aus den Modellen der Kohlenwasserstoffe ableiten:

1. Die Lagerung der Wasserstoffkerne und der Elektronen in der äußeren Schale (vgl. Fig. 4) zeigt einige Ähnlichkeit mit deren Anordnung im Wasserstoffmolekül.¹⁾ Daraus folgt, daß die Wirkungen dieser Systeme (sowohl H_2 als auch CH_4) auf ihresgleichen recht ähnlich sein müssen, die in der Gitterbildung und Kondensation zum Ausdruck kommen. Die niedrigen Siede- und Erstarrungspunkte des Methans (bei weitem die niedrigsten für ein Molekül aus 5 Atomen) beweisen die Richtigkeit dieses Schlusses.

2. In Modell Fig. 12 ist ein „Gürtel“ um die C-C-Zentrale gebildet, der eine stärker negative Außenfläche aufweist. Bei jeder neuen CH_3 -Anlagerung entsteht ein neuer Gürtel, der gegen die

¹⁾ Vgl. A. SOMMERFELD, Atombau, 2. Aufl., 1921, S. 76.

früheren geneigt ist,¹⁾ also die Symmetrie verringert. Die Wirkung auf Moleküle gleicher Art wird somit bei jedem neuen CH_2 vermehrt um eine neue Angriffsstelle elektrostatischer Kräfte durch Unsymmetrie. Zur Überwindung dieser Kräfte ist eine stufenweis erhöhte thermische Energie notwendig. Das stetige Aussteigen der Schmelz- und Siedepunkte der Paraffine vom CH_4 an wird so erklärlich; die Oszillation dieser Werte („BAEYERSche Regel“) haben wir oben Seite 25—26 abgeleitet.

3. Die Aufsicht des Modells für Propan, C_3H_8 , ist in Fig. 14

Fig. 14. C_3H_8 .

dargestellt. Die Abbiegung der Kohlenstoffkette bewirkt, daß die in der Biegung gelagerten Elektronen (die keinen Wasserstoffkern direkt binden) auf die benachbarten Kohlenstoff-„Kerne“ eine Attraktion ausüben, also auf das β -, γ - und δ -Kohlenstoffatom einwirken. Das Molekularvolumen unterliegt diesem Einfluß und die Tatsache, daß die spezifischen Gewichte der gesättigten Kohlenwasserstoffe zu einem Grenzwerte 0,78 ansteigen, der „bei $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ fast erreicht ist“²⁾, wird in folgender Weise erklärlich: Spezifisches Gewicht = Molekulargewicht/Molekularvolumen. Bei jeder Anlagerung vermehrt sich das Molekulargewicht um 14. Jedes neue CH_2 bewirkt durch seine Attraktion, die über viele Kohlenstoffatome reicht, eine Verringerung des Molekularvolumens der bereits vorhandenen. Bei höheren Gliedern sinkt innerhalb der Kette die Einwirkung eines CH_2 auf ein Minimum herab; die Zunahme des Molekularvolumens bei CH_2 -Anlagerung wird additiv, indem es selbst durch die Ketten in gleichem Maße kontrahiert wird und in gleicher Weise auf die verschieden langen Ketten (C_{12} — C_{80}) einwirkt. Die Molekularvolumina der Paraffine werden dann (nach KRAFFT) proportional den Molekulargewichten.

4. Die Unbeständigkeit organischer Verbindungen bei höherer Temperatur ist leicht aus den entwickelten Vorstellungen zu erklären. Für längere Ketten wird in der Projektionslage der Fig. 14 Über-
einanderlagerung der Elektronensysteme stattfinden. Damit ist eine freie Drehung um die C-C-Bindung durch diese Lage nicht mehr möglich, sie muß durch Pendelungen ersetzt werden. Denn bei Annäherung zweier Teile der Kette werden durch die herumgelagerten

¹⁾ Als Folge der tetraedrischen Richtung der Attraktion, vgl. Fig. 14.

²⁾ BEERNTHSEN, Organische Chemie, 14. Aufl., 1919, S. 47.

Wasserstoffkerne und Elektronen abstoßende Kräfte entwickelt, dieselben welche bei der Annäherung zweier Methanmoleküle entstehen. Bei der Erhöhung der Temperatur nimmt die kinetische Energie der Drehung um die einzelnen C-C-Zentralen so weit zu, daß diese Abstoßungskräfte überwunden werden und Durchdringung der Systeme stattfindet. Die experimentell bewiesene Folge davon ist Ringbildung, Aufspaltung in kleinere Moleküle, vornehmlich in solche mit zweifacher C=C-Bindung, Abspaltung von Wasserstoff und Kohlenstoff (und vielleicht von Elektronen in optischen Effekten).

4. Die Kohlenstoff-Doppelbindung C=C.

Als Beispiel betrachten wir Äthylen C_2H_4 , das 12 Elektronen in Valenzbetätigung besitzt. In unserer „schematischen Darstellung“ ergibt sich Fig. 15. Die Doppelbindung ist dabei durch 4 zwischen

Fig. 15.

a Fig. 16. b

beiden Kohlenstoff-„Kernen“ gelagerte Elektronen zum Ausdruck gebracht. Definitionsgemäß bezeichnet diese Anordnung das Verschwinden der freien Drehung.

Der Entwicklung der räumlichen Anordnung der Elektronen bei Doppelbindung sei eine Besprechung der STARKSchen Anschauung vorgenommen. J. STARK stellt die Doppelbindung nach Fig. 16 durch 4 Elektronen dar, deren Lagerung aus den beiden zu einander senkrechten Schnitten (Fig. 16a und b) durch die Atommitten ersichtlich ist. E_1^I und E_2^I sind die zu C^I , E_1^{II} und E_2^{II} die zu C^{II} gehörigen Valenzelektronen. Bei der freien Drehung würden sich die negativen Felder der beiden Elektronenpaare stören. „Im Unterschied von der einfachen Bindung ist demnach die Doppel-

bindung nicht kräftefrei in sich drehbar. Sie macht darum das getrennte Vorkommen der Isomeren

$$\frac{A_3}{A_4} > C = C < \frac{A_1}{A_2} \quad \text{und} \quad \frac{A_4}{A_3} > C = C < \frac{A_1}{A_2}$$

möglich. Ein Beispiel dafür bildet die Cis-Trans-Isomerie der Fumar- und Maleinsäure¹⁾. Diese Erklärung berücksichtigt m. E. deren eigentliches Wesen nicht; aus Fig. 16a und b ist ersichtlich, daß diese Bindung den Gruppen A_1 , A_2 , A_3 und A_4 die Lage von Fig. 17a und b gibt; sie liegen also nicht in einer Ebene. Bei dieser Anordnung ist nach der Theorie VAN'T HOFFS, die J. STARK

a Fig. 17. b

selbst übernimmt und elektrisch interpretiert²⁾, nur Spiegelbildisomerie möglich. Diese würde 2 Antipoden von gleichem physikalischen und chemischen Verhalten bewirken müssen³⁾, aber niemals die weitgehenden Unterschiede (Schmelzpunkt, Löslichkeit, chemische Verschiedenheit) der Äthylen-Isomeren erklären können.

Aus zwei Modellen Fig. 4 können wir durch Aneinanderlagerung mittels einer Würfelfläche ein Äthylenmolekül bilden. Eine starre Fixierung der Substituenten A_1 , A_2 , A_3 und A_4 in einer Ebene erfordern die chemischen Tatsachen. Wir machen dazu die Annahme, daß die 8 Elektronen, die nicht direkt zwischen den Wasserstoff- und Kohlenstoff-„Kernen“ gelegen sind, um diese letzteren in Ellipsen rotieren, deren große Achsen parallel zu der C-C-Achse sind. Die

¹⁾ J. STARK, loc. cit. S. 86—87 (Fig. 18a und b).

²⁾ J. STARK, loc. cit. S. 265.

³⁾ VAN'T HOFF, Lagerung der Atome im Raume, 3. Aufl., 1908, S. 66.

Bahnebene der Elektronen kann dann senkrecht oder parallel der Ebene der Substituenden sein.

Möglicherweise beruhen die Zimtsäuren von ERLÉNMEYER¹⁾, die Isomerieverhältnisse der Dibenzalbernsteinsäure und Benzaldiphenylitaconsäure²⁾ auf solchen Unterschieden der Elektronenbahnen. Die Theorie VAN'T HOFFS kann diese Fälle nicht erklären.³⁾

Solche Elektronenellipsen müssen eine nachweisbare physikalische Wirkung besitzen. Eine völlige Strahlungsfreiheit ist nur für Bewegungen auf den innersten Quantenkreisen zu erwarten; bei den angenommenen ebenen Bahnen muß Paramagnetismus auftreten. Nach den Untersuchungen von PAUL PASCAL⁴⁾ sind die Molekularsuszeptibilitäten additiv aus denen der Atome (der Elemente in freiem Zustande) berechenbar. Es wurden gemessen:

für Kohlenstoff: $\chi_C = -62,5 \cdot 10^{-7}$;

„ Wasserstoff: $\chi_H = -30 \cdot 10^{-7}$; also Diamagnetismus.

Für die Doppelbindung ist der Wert $\chi = +57 \cdot 10^{-7}$, also Paramagnetismus beobachtet worden, in völliger Übereinstimmung mit der entwickelten Vorstellung.

Vielleicht ist es auch möglich, die hier entwickelte Annahme von Elektronenellipsen um 2 Atome röntgenspektroskopisch zu prüfen. Für die Elemente der ersten Reihe des periodischen Systems, Lithium bis Neon, steht eine Beobachtung der Emission von Röntgenserien noch aus. Die für die Doppelbindung hier angenommenen Bahnen würden einer Überschlagsrechnung nach die Frequenzen in das beobachtbare Gebiet langwelliger Röntgenstrahlen verschieben. Eine Andeutung hierfür bilden die Absorptionsspekten: Banden, die bei einfacher Bindung weit im Ultraviolett liegen, werden zu längeren Wellen verschoben und kennzeichnen die Chromophore. Auch das „Inkrement“ der Molekularrefraktion für eine doppelte Bindung

¹⁾ Ber. 39 (1905), 1570; 40 (1907), 653; vgl. E. BJILMANN, Ber. 42 (1909), 182 und 1443; C. LIEBERMANN, Ber. 42 (1909), 1027; C. PAAL, Ber. 42 (1909), 3930.

²⁾ H. STOBBE, Ber. 30 (1897), 94; Ann. 282 (1895), 280; Verhandlungen der Vers. Deutsch. Naturf. und Ärzte, 1898, II, 98.

³⁾ VAN'T HOFF, loc. cit. S. 70.

⁴⁾ Vgl. HUGO KAUFMANN, Beziehungen zwischen physik. Eigenschaften und chemischer Konstitution (Stuttgart 1920), S. 391—96; dort Angabe der Originalarbeiten.

mit seinem hohen Dispersionsgrad¹⁾ deutet auf anomale Dispersion und Absorptionsstreifen in nahen Ultraviolett.

Aus diesem Modell der Doppelbindung ist die Theorie der Partialvalenzen von I. THIELE²⁾ leicht erklärbar. Unsere Elektronenellipsen erzeugen Magnetfelder normal zur Bahnebene; bei der konjugierten Doppelbindung sind zwei solche Systeme vorhanden. Die beiden Magnetfelder können sich in zweierlei Weise zueinander einstellen: sich verstärken oder sich absättigen.

Die konjugierte Doppelbindung zeigt einen geringeren Paramagnetismus als der Summe zweier Doppelbindungen entspricht. Außerdem ist die Verbrennungswärme einer konjugierten geringer als die zweier unabhängiger Doppelbindungen.³⁾ In der stabilen Form, wie sie bei Bildung der konjugierten Doppelbindung stets entstehen dürfte, ist also eine Absättigung beider Magnetfelder anzunehmen.

Dadurch wird eine Näherung der Atome C^{II} und C^{III} bewirkt; diese beiden Kohlenstoff-„Kerne“ sind dann dichter von Elektronen umgeben als C^I und C^{IV}, sie erscheinen gesättigter. Infolgedessen findet eine Addition an C^I und C^{IV} leichter statt. Tritt nun an C^I bei einer Reaktion ein neues Elektron, so ist durch den infolge der magnetischen Felder verringerten Abstand C^{II}-C^{III} die Bedingung für die Bildung der Elektronenellipse um diese beiden Atome erleichtert; sie bilden eine neue Doppelbindung. C^{IV} wird dann stärker entblößt und addiert infolgedessen sehr leicht, besonders da es dem C^I räumlich benachbart ist.

Die hier versuchte physikalische Deutung vermeidet gerichtete Einzelkräfte der Nebenvalenz; sie benutzt die elektromagnetische Wirkung der Elektronenanordnung, nachdem die Hauptvalenz auf elektrostatische Anziehung zurückgeführt wurde. Bei der Addition von HBr und ähnlichen Molekülen sind die elektrostatischen Kräfte zwischen den Atomen des addierten Stoffes größer, als daß die geringe elektromagnetische Näherung wirksame Richtkräfte entwickeln könnte.⁴⁾

¹⁾ F. EISENLOHR, *Z. phys. Chem.* 75 (1910), 605.

²⁾ I. THIELE, *Lieb. Ann.* 306 (1899), 87; 308 (1899), 333.

³⁾ I. THIELE, *Lieb. Ann.* 306 (1899), 89. — HENRICH, *Theorien d. organ. Ch.* 1921, 4. Aufl., S. 307.

⁴⁾ Chemische Beispiele siehe z. B.: F. W. HINRICHSSEN, *Zur Kenntnis der organischen ungesättigten Verbindungen.* *Chem. Ztg.* 1909, S. 1097. Vgl. auch F. HENRICH, *Theorien d. organ. Chemie*, 4. Aufl., 1921, S. 52 ff.

5. Die dreifache Bindung $C\equiv C$.

Im Acetylen sind 10 Elektronen in Valenzbetätigung vorhanden; Fig. 18 gibt dies in schematischer Darstellung wieder. Oben S. 33 haben wir abgeleitet, daß die im Methan gebundenen Wasserstoffkerne infolge ihrer tetraedrischen Lagerung in den Elektronenwürfel „einsinken“. Wird die Zahl der gebundenen Reste geringer, so wird die Konfiguration der Elektronen edelgas-ähnlicher; die Wasserstoffkerne sind infolgedessen durch andere positiv einwertige Atome mit größerem Atomvolumen ersetzbar. In Übereinstimmung hiermit bildet das Acetylen Metallverbindungen. Ebenso erhalten Wasserstoffatome, die Gruppen mit Doppelbindungen (besonders $C=O$) benachbart sind, eine größere Beweglichkeit.

6. Die Benzolbindung (Benzol, Naphthalin, Anthracen).

Den Benzolformeln muß es gelingen, die Isomerieverhältnisse der Derivate zum Ausdruck zu bringen. Am besten glückt dies wohl der STARKSchen Benzolformel.¹⁾ In unserer Darstellung des Methansystems (Fig. 4) ergibt sich die Möglichkeit, eine ähnliche Bindung abzuleiten. Fig. 19 zeigt die Flächen am Körper 4, welche

Fig. 19.

Fig. 20. C_6H_6 . Fig. 21. C_6H_6 .

jetzt die Bindung vermitteln, schraffiert. Der Raumwinkel zwischen beiden beträgt 54,75 Grad; sechs solche Körper bilden also mit einer Ablenkung von nur $5\frac{1}{4}^\circ$ pro Atom einen Ring, den Fig. 20 darstellt. Die schematische Darstellung ergibt Fig. 21, die man ohne Ableitung aus Prinzipien der Elektronenlagerung bereits bei H. KAUFMANN²⁾ findet. Wie in allen früheren und folgenden Figuren

¹⁾ J. STARK, loc. cit. S. 104–107.

²⁾ H. KAUFMANN, Die Valenzlehre, 1910, S. 539.

ist auch hier jeder Kohlenstoff-„Kern“ „in erster Sphäre“ von acht Elektronen umgeben.

Fig. 22. $C_{14}H_{10}$.

Für Naphthalin und Anthracen ergeben sich entsprechende Bilder (Fig. 23 und 24, die ersten beiden). Die Verzweigungsstellen der Bindung sind sehr gut ihrer Natur nach zu erkennen, wenn wir das Anthracen $C_{14}H_{10}$ aus 14 Modellkörpern (Fig. 4 = Fig. 19) aufbauen (Fig. 22). Zwischen 11—12 und 13—14 besteht einfache Bindung durch je 2, zwischen 1—12—9—13—8 und allen anderen benachbarten Kohlenstoffatomen Bindung durch je 3 Elektronen (schematische Darstellung Fig. 23, erstes Bild). Der mittlere Ring III sei isoliert betrachtet. Er trägt zwei einfache Bindungen 11—12 und 13—14 und 4 „zweieinfache“¹⁾, 12—9—13 und 11—10—14. Diese Konstitution ist viel weniger stabil gegen Wasserstoff als die intakten Benzolringe, selbst noch etwas weniger als die modifizierten

Fig. 23. $C_{14}H_{10} \rightleftharpoons C_{14}H_{12}$.

Benzolringe I und II, die schon eine einfache Bindung tragen. Sie geht unter der Einwirkung von Wasserstoff leicht in die Anordnung des Hydroanthracens über;²⁾ dies ist in Fig. 23 dargestellt. Es

¹⁾ J. STARK, loc. cit. S. 105. F. HENRICH, Theorien der organischen Chemie, S. 196.

²⁾ C. L. JACKSON und I. H. WHITE, *Ber.* 12 (1879), 1965.

wird je nachdem, ob das Lösungsmittel ein reduzierender Stoff ist oder nicht, das Gleichgewicht zu zwei intakten Benzolringen (nach rechts) oder zum kondensierten System verschoben (nach links).

Auf diese Weise wird die gleichzeitige Reaktion der Meso-Kohlenstoffatome erklärt, ohne daß eine direkte Bindung beider angenommen wird. Die Spannung, die durch die Reduktion eines der beiden entsteht, überträgt sich im mittleren Ring infolge Elektronenverschiebung auf das symmetrisch (in Parastellung) gelegene Atom und läßt dort die Reaktion eintreten.

Wird am Naphthalin eine Hydrierung vorgenommen, so erhält man zunächst das $\alpha_1 \alpha_2$ -Dihydroderivat.¹⁾ Aus der Darstellung (Fig. 24) geht hervor, daß bei Anlagerung zweier Wasserstoffatome an die α -Stellen ein intakter Benzolring entsteht und beide β -Kohlenstoffe eine Doppelbindung formieren. Bei Anlagerung in den $\beta_1 \beta_2$ -Stellungen müßten hingegen Umlagerungen stattfinden, die sämtliche Benzolbindungen zu einfachen und Doppelbindungen umbilden (Fig. 24). Die Einfachheit des Bindungsvorganges im ersten Falle gegenüber dem zweiten ist die Ursache für die stärkere Reaktionsfähigkeit der $\alpha_1 \alpha_2$ -Kohlenstoffatome.

Fig. 24.

Die Ableitung der Ortho- und Meta-Reaktionen am Benzol und die Substitutionen am Naphthalin auf Grund der gewählten Annahmen wird in einem weiteren Aufsätze versucht werden. Insbesondere ist es auch möglich, durch Benutzung der Dissoziationskonstanten der Säuren die oben angenommene regelmäßige Elektronenlagerung für diejenigen Verbindungen zu modifizieren, in

¹⁾ BAMBERGER, *Ann. d. Chemie* 1 (1890), 257.

denen Elemente wie O, N, S, Cl Verschiebungen und damit Abänderungen der Reaktionsfähigkeit bewirken.

Mit Hilfe der entwickelten Anschauung verschwindet auch die Schwierigkeit, die der Einzelkraftvorstellung in der Erklärung des Substitutionsvorganges erwuchs. Die Annahme von vorübergehend freien Radikalen oder von Zwischenverbindungen mit mehr als vierwertigem Kohlenstoff erscheinen beide teilweise richtig. Denn in unserer Formulierung sind die Wasserstoffatome gleichzeitig durch mehrere Elektronen gebunden, von denen zunächst eins zur Substitution frei verfügbar werden kann, ohne daß die gesamte „Valenzeinheit“ frei wäre, und den neuen Substituenten teilweise binden. Nacheinander bringen die Elektronen, die an der „Valenzeinheit“ wirksam sind, den Substituenten in Bindung. Der Unterschied zu den Ionenreaktionen tritt somit klar hervor.

Den homöopolaren Verbindungen ist somit eine andersgeartete Struktur und Reaktionskinetik zugeschrieben worden als jene, die von W. KOSSEL für heteropolare entwickelt worden ist, ohne daß dessen wesentliche Atomvorstellungen geändert worden sind.

Zusammenfassung.

1. Die Unstetigkeiten der Schmelz- und Siedepunkte in den homologen Reihen werden in Beziehung zum Oszillieren der Verbrennungswärmen gesetzt und durch Symmetrie-Eigenschaften der Gitter erklärt. Sie können deshalb nicht mehr als Beweis für heteropolare Bindung der Kohlenstoffatome angesehen werden.

2. Die Bildung von Ionen wird auf die Fähigkeit einer Verbindung zurückgeführt, sich in kleinere Teile mit einer beschriebenen, den Edelgasen verwandten Elektronenanordnung spalten zu können. Innerhalb der komplexen Ionen und der nichtdissoziierbaren Verbindungen wird ein ähnlicher Elektronenbau angenommen.

3. Es wird die Bindungsweise des Kohlenstoffs mit Wasserstoff, den Halogenen und Kohlenstoff entwickelt und mit physiko-chemischen Tatsachen belegt.

4. Die Doppelbindung wird als Elektronenellipse um zwei Kohlenstoffatome aufgefaßt. Beweise bilden optische Tatsachen und das paramagnetische Verhalten. Es gelingt, die Theorie der Partialvalenzen abzuleiten.

5. Die Benzolformeln J. STARKS und H. KAUFMANNs werden aus den Darstellungen abgeleitet. Darüber hinaus ergeben sich Erklärungen für Reaktionen und Substitutionen am Naphthalin und Anthracen.

Greifswald, *Physikalisch - chemische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität. Mai 1921.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1921.