

Die freien Radikale der organischen Chemie.

Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. IV¹⁾.

Von **Erich Hückel** in Stuttgart.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Mai 1933.)

Das Auftreten freier Radikale mit dreiwertigem C und zweiwertigem N ist an das Vorhandensein aromatischer und ungesättigter Substituenten an diesen Atomen geknüpft. Dies wird dadurch erklärt, daß bei der Dissoziation der Verbindungen, aus denen die Radikale entstehen, die Substituenten in eine ebene Anordnung übergehen. Dadurch können die vor der Dissoziation in ihrer Resonanzwechselwirkung „gegeneinander abgeriegelten“ „Doppelbindungselektronen“ der an dasselbe Atom gebundenen Substituenten in Resonanzwechselwirkung treten. Dies bedeutet einen erheblichen Energiegewinn, der einen großen Teil der normalerweise zur Dissoziation notwendigen Arbeit deckt. Es wird der Begriff der „statischen“ und „kinetischen Bindungsbeanspruchung“ eingeführt. Für dreiwertiges C wird untersucht, wie die statische Bindungsbeanspruchung von den Substituenten abhängt. Schließlich werden die Einflüsse diskutiert, die für die absolute Lage des Dissoziationsgleichgewichts maßgebend sind. In Lösung erweist sich dabei die mit der Dissoziation verknüpfte Änderung des Phasenvolumens des Lösungsmittels als wesentlich.

Inhaltsübersicht.

- I. Einleitung und Problemstellung. Begrenzung des Themas.
- II. Konstitution und Dissoziationsenergie. Bindungsbeanspruchung.
 - A. Vorbereitendes über die Valenzen des C-Atoms.
 - B. Die Konstitution des Hexaphenyläthans und Triphenylmethyls. Die Dissoziationsenergie des Hexaphenyläthans.
 - C. Der monomolekulare Zerfall. Statische und kinetische Bindungsbeanspruchung.
 - D. Abhängigkeit der Dissoziationsenergie (und damit statischen Bindungsbeanspruchung) von den aromatischen und aliphatischen Substituenten substituierter Äthane. Bemerkungen über teilweise ungesättigt substituierte Radikale mit dreiwertigem C und das Tetraphenylmethan.
 - E. Bemerkungen über Radikale mit zweiwertigem Stickstoff.
- III. Die absolute Lage des Dissoziationsgleichgewichts.
 - A. Das Dissoziationsgleichgewicht im Gaszustand.
 - B. Das Dissoziationsgleichgewicht in Lösung.
- Anhang.
 - A. Bestimmung des Resonanzintegrals für $[p]_h$ -Elektronen aus den Hydrierungswärmen des Benzols.
 - B. Statistische Behandlung des Einflusses der Raumversperrung auf das Dissoziationsgleichgewicht in Lösung.

¹⁾ E. Hückel, ZS. f. Phys. **70**, 204, 1931 (I); **72**, 310, 1931 (II); **76**, 628, 1932 (III). Im folgenden als I, II, III zitiert.

Berichtigung zu III: In der Übersicht S. 636 lies unter IVa, dritte Spalte, überall: „einfach“ (statt abwechselnd „dreifach“ und „einfach“).

I. Einleitung und Problemstellung. Begrenzung des Themas.

Während im allgemeinen freie Radikale, d. h. Atomgruppen mit freier Valenz, keine chemisch stabilen Verbindungen darstellen, sind in der organischen Chemie seit der Entdeckung des Triphenylmethyls durch Gomberg (1900) bestimmte freie Radikale bekannt, welche sich zwar durch große Reaktionsfähigkeit auszeichnen, aber dennoch als stabile Stoffe (in Lösung) existieren; stabil in dem Sinne, daß sie bei Ausschluß mit ihnen reagierender Stoffe beständig sind.

Insbesondere treten solche freien Radikale mit „dreiwertigem“ C und „zweiwertigem“ N auf¹⁾. Sie werden aber nur bei bestimmter Natur der am C- bzw. N-Atom gebundenen Substituenten beobachtet. So sind z. B. die freien Radikale CH_3 und NH_2 als chemisch stabile Stoffe nicht bekannt²⁾. In allen Fällen, wo freie Radikale als chemisch stabile Stoffe bekannt sind, trägt das C- bzw. N-Atom mit freier Valenz aromatische oder ungesättigte Substituenten. Es ist daher wohl als sicher anzusehen, daß dieses eine notwendige Bedingung für das Auftreten stabiler freier Radikale ist.

Daß z. B. CH_3 oder $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ als stabile Radikale nicht zu erwarten sind, ist leicht durch die energetischen Verhältnisse zu erklären. Will man etwa CH_3 durch Dissoziation des C_2H_6 erhalten, so ist dazu die Trennungsarbeit einer aliphatischen C—C-Bindung erforderlich. Unter der Annahme, daß die „Bindungskonstante“ der C—C-Bindung größenordnungsmäßig mit der Trennungsarbeit übereinstimmt³⁾, wäre also die Dissoziationsarbeit von der Größenordnung 70 kcal/Mol. Das ist unter normalen Bedingungen so groß gegen die Energie der Temperaturbewegung, daß das Gleichgewicht ganz auf der Seite des C_2H_6 liegen wird. Entsprechende Verhältnisse sind z. B. bei der Dissoziation des Hydrazins gemäß



zu erwarten.

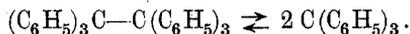
Anders aber liegen, wie die Experimente zeigen, die energetischen Verhältnisse bei Radikalen mit aromatischen bzw. ungesättigten Substituenten.

¹⁾ Auf Radikale mit „einwertigem“ O gehen wir nicht ein.

²⁾ Dabei sehen wir von den besonderen Bedingungen, unter denen Paneth die Existenz des CH_3 -Radikals nachweisen konnte, ab. F. Paneth u. W. Hofeditz, Ber. d. D. Chem. Ges. **62**, 1335, 1929.

³⁾ Die Folgerungen, die Rice und Mitarbeiter aus ihren Versuchen über Trennungsarbeiten gezogen haben, scheinen uns zu unsicher. F. O. Rice, W. R. Johnston u. B. L. Evering, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 3529, 1932.

Z. B. dissoziiert das Hexaphenyläthan in Lösungen teilweise zu Triphenylmethyl:

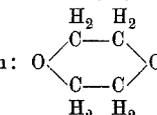


(Im Dampfzustande sind diese Verbindungen ihres geringen Dampfdruckes, bzw. ihrer Zersetzlichkeit bei höheren Temperaturen wegen nicht zu untersuchen.) Wie Ziegler¹⁾ u. a. gezeigt haben, gehorcht diese Dissoziation in den verschiedensten Lösungsmitteln über ein sehr weites Konzentrationsintervall mit geringen Abweichungen dem Massenwirkungsgesetz. Es handelt sich um ein wahres Dissoziationsgleichgewicht. Ziegler²⁾ bestimmte ferner die Dissoziationswärme Q durch Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten K ³⁾ auf Grund der Gleichung

$$K = A e^{-\frac{Q}{RT}},$$

worin A als temperaturunabhängig angesehen wird. Er fand für Q Werte, die in den verschiedensten Lösungsmitteln nur wenig voneinander abweichen und zwischen 10,5 und 12 kcal/Mol schwanken⁴⁾. Demgegenüber variiert die Größe A etwa im Verhältnis 1 zu 16. Es sind also für K individuelle (durch die Unterschiede von A gemessene) Einflüsse vorhanden, welche nicht auf Unterschiede in Q zurückzuführen sind. Die folgende Tabelle

Tabelle 1.

Lösungsmittel	K in Mol/Liter	Q in kcal/Mol	A in Mol/Liter
Propionitril: $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	11,1	$3,0 \cdot 10^4$
Benzoesäureäthylester: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	1,67	12,0	19,5
Azetophenon: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	1,70	11,5	8,5
Dioxan: 	2,5	11,6	15
Brombenzol: $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	3,7	11,5	19
Äthylbromid: $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	3,9	11,4	16
Benzol: C_6H_6	4,1	11,3	14,5
Chloroform: $\text{CH}(\text{Cl})_3$	6,9	10,5	6
Schwefelkohlenstoff: CS_2	19,2	11,0	49

¹⁾ K. Ziegler, Ann. d. Chem. **473**, 179, 1929.

²⁾ K. Ziegler, l. c.

³⁾ K ist gegeben durch $K = \frac{c_1^2}{c_3}$, wo c_1 bzw. c_3 die Konzentrationen des Triphenylmethyls und Hexaphenyläthans sind, gemessen in Mol/Liter.

⁴⁾ Nach freundlicher persönlicher Mitteilung von Herrn Prof. Ziegler ist es möglich, daß die Werte um ein geringes (Größenordnung 1 kcal) zu klein sind.

gibt eine Übersicht über die von Ziegler gefundenen Werte von K und Q , sowie über die daraus berechneten Werte von A in den verschiedenen Lösungsmitteln. Der Reihenfolge der Konstanten K entspricht *nicht* die umgekehrte Reihenfolge der Q -Werte, was bei vom Lösungsmittel unabhängigem A gelten würde.

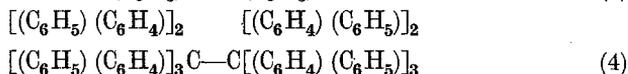
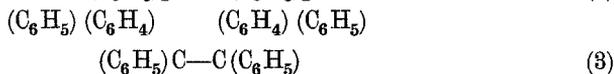
Die Dissoziationswärme der C—C-Bindung im Hexaphenyläthan ist hier viel kleiner als die Trennungsarbeit einer C—C-Bindung etwa im Äthan. Die Tatsache, daß Q in den verschiedensten Lösungsmitteln so wenig verschieden ist, läßt den Schluß zu, daß die geringen Werte von Q auf die Konstitution des Hexaphenyläthans und Triphenylmethyls selbst zurückzuführen sind, und nicht etwa auf eine spezifische Wechselwirkung zwischen den Substituenten und dem Lösungsmittel.

Neuerdings hat Ziegler¹⁾ am Hexaphenyläthan auch durch besondere Methoden (Abfangreaktionen) die Geschwindigkeit des monomolekularen Zerfalls und deren Temperaturabhängigkeit bestimmt. Er fand in Chloroform als Aktivierungswärme bei 0° etwa 19 kcal/Mol; und als Aktionskonstante die Größenordnung 10^{13} sec⁻¹, also die für monomolekulare Zerfälle übliche. In Toluol ergaben sich hiervon nur wenig abweichende Werte.

Das Hexaphenyläthan ist infolge der außerordentlichen experimentellen Schwierigkeiten, welche derartige Untersuchungen mit den chemisch sehr empfindlichen freien Radikalen bieten, bisher das einzige freie Radikal mit „dreiwertigem“ C, bei dem das Dissoziationsgleichgewicht in seiner Temperaturabhängigkeit untersucht worden ist. Über die Abhängigkeit der die Dissoziationskonstante bestimmenden Größen Q und A von der Struktur verschiedener freier Radikale mit dreiwertigem C ist daher leider noch nichts bekannt. Vielmehr hat man bisher nur qualitative Regeln über die „Dissoziationsfähigkeit“ verschieden konstituierter Verbindungen in freie Radikale. Bei den symmetrisch aromatisch substituierten Äthanen lautet die Regel, daß im allgemeinen im gleichen Lösungsmittel die Dissoziation in die Monomeren um so stärker ist, je umfangreicher die am „dreiwertigen“ C-Atom gebundenen aromatischen Substituenten sind. Für die symmetrisch

¹⁾ Die Zahlenangaben entnahm ich aus einem von Herrn Ziegler am 22. Februar 1933 in der Chemischen Gesellschaft Heidelberg gehaltenen Vortrag. Die dem Vortrag zugrunde liegenden Untersuchungen, in welchen gegenüber früheren Arbeiten (K. Ziegler u. Ph. Orth, Liebigs Ann. 479, 277, 292, 1930) sowohl in methodischer Hinsicht als auch in bezug auf die Meßgenauigkeit bedeutende Verbesserungen erzielt werden konnten, wird Herr Prof. Ziegler in Kürze veröffentlichen. Für die Freundlichkeit, mir das Manuskript dieser Arbeit, an der Ph. Orth und K. Weber beteiligt sind, vor der Veröffentlichung zur Verfügung gestellt zu haben, möchte ich Herrn Prof. Ziegler meinen besten Dank aussprechen.

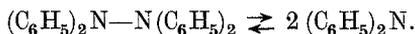
phenylierten und diphenylierten Äthane (nur die symmetrischen sind bekannt) hat man nach Schlenk¹⁾ für die Dissoziationsfähigkeit die Reihenfolge:



Da dieselbe Reihenfolge für verschiedene Lösungsmittel gilt, wird man vermuten dürfen, daß sie ihre Ursache in der Konstitution der Radikale bzw. der Moleküle hat. Wieweit sich diese Ursachen in Unterschieden in Q oder in A äußern, läßt sich mangels experimentellen Materials nicht entscheiden. Daß neben Unterschieden in Q auch solche in A wesentlich sein können, ist außer von theoretischen Gesichtspunkten auch schon auf Grund des oben erwähnten Verhaltens des Hexaphenyläthans in verschiedenen Lösungsmitteln zu erwarten. Denn wenn verschiedene Lösungsmittel bei derselben Verbindung einen Einfluß auf A haben, so ist anzunehmen, daß auch für verschiedene Verbindungen das gleiche Lösungsmittel einen verschiedenen Einfluß auf A hat.

Bei Substitutionen an den Phenylen bzw. Diphenylen zeigen sich charakteristische individuelle Einflüsse der Natur der Substituenten sowie der Stelle oder den Stellen der Substitution. Dabei ist bemerkenswert, daß der Einfluß der Substituenten beträchtlich sein kann, auch wenn die Stelle der Substitution von der dissoziierenden C—C-Bindung weit entfernt ist. Dieses deutet darauf hin, daß sich die Wirkung der Substituenten auf das ganze Radikal bzw. auf die ganzen aromatischen Substituenten erstreckt, im Einklang mit den auch sonst bekannten Tatsachen und den vom Verfasser in einer früheren Arbeit entwickelten theoretischen Vorstellungen²⁾. Da indessen über den Einfluß von Substituenten quantitative Untersuchungen in bezug auf A und Q nicht vorliegen (auch solche über die Abhängigkeit vom Lösungsmittel wären hier wesentlich), halten wir den Versuch einer theoretischen Diskussion für verfrüht.

Dem Hexaphenyläthan mit C entspricht das Tetraphenylhydrazin mit N, welches in Lösung teilweise in Diphenylstickstoff mit „zweiwertigem“ N dissoziiert:

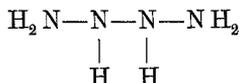


¹⁾ W. Schlenk, T. Weickel u. A. Herzenstein, *Liebigs Ann.* **372**, 1, 1910.

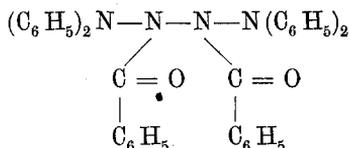
²⁾ E. Hückel II, *Theorie der induzierten Polaritäten.*

(Der Dissoziationsgrad ist gering.) Hier ist indes, wie es scheint, kein ausgesprochener Einfluß des Umfangs der aromatischen Substituenten auf die Dissoziation vorhanden: Ersatz von Phenyl durch Diphenyl ruft keine wesentliche Änderung des Dissoziationsgrades hervor. Dagegen sind auch Einflüsse von Substitutionen an den Phenylen (bzw. Diphenylen) vorhanden, und zwar ist der Sinn dieser Einflüsse (dissoziationsverstärkend bzw. -schwächend) für ein und dieselbe Substitution öfters gerade entgegengesetzt wie beim Hexaphenyläthan.

Messungen über die Dissoziationswärmen in Radikale mit „zweiwertigem“ Stickstoff sind von St. Goldschmidt¹⁾ an verschiedenen Verbindungen und in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt worden. Allerdings nicht an phenyl- oder diphenylsubstituierten Hydrazinen, sondern an den komplizierter gebauten, verschieden substituierten Tetrazanen, die sich durch Substitution von H durch ungesättigte oder aromatische Substituenten aus dem Tetrazan



ableiten und zwischen den mittleren N-Atomen dissoziieren. So fand Goldschmidt z. B. für das Tetraphenylidibenzoyltetrazan



in verschiedenen Lösungsmitteln in der Reihenfolge von Chloroform über Aceton, Äther zum Toluol von etwa 5 bis auf 10 kcal/Mol ansteigende Werte für Q . Worauf diese im Gegensatz zu den Ergebnissen von Ziegler beim Hexaphenyläthan gefundene relativ starke Abhängigkeit der Größe Q vom Lösungsmittel zurückzuführen ist, lassen wir hier dahingestellt. Es liegt nahe, zur Erklärung an spezifische Wechselwirkungen der Benzoylgruppen mit den Lösungsmitteln zu denken.

Auf das besondere chemische Verhalten der freien Radikale gehen wir in dieser Arbeit nicht näher ein; eine kurze Bemerkung darüber findet sich auf S. 645, Anmerkung 2.

Wir legen uns vielmehr zunächst die Frage vor, wieso die bisher erwähnten freien Radikale im Gegensatz zu Radikalen mit gesättigten Sub-

¹⁾ St. Goldschmidt u. J. Bader, Liebigs Ann. **473**, 137, 1929.

stituenten stabil sein können und präzisieren diese Frage in folgender Weise:

Wie kann auf Grund der räumlichen Anordnung der Atome und der Elektronenkonfiguration erklärt werden, daß die aromatisch bzw. ungesättigt substituierten Athane eine so geringe Dissoziationswärme haben. Wovon wird die Dissoziationswärme in den einfachsten Fällen abhängen, und welche Einflüsse können neben der Dissoziationswärme für die Lage des Gleichgewichts maßgebend sein?

II. Konstitution und Dissoziationsenergie. Bindungsbeanspruchung.

A. *Vorbereitendes über die Valenzen des C-Atoms.* Zum Verständnis der Konstitution der hier in Rede stehenden Radikale, von denen wir zunächst die mit „dreiwertigem“ C behandeln, ist es notwendig, zunächst die quantentheoretische Interpretation der Valenzen des C-Atoms und der von ihm ausgehenden Bindungen zu behandeln. Wir werden uns hierbei möglichst kurz fassen, da die entsprechenden Überlegungen bereits von L. Pauling¹⁾ und F. Hund²⁾ durchgeführt sind³⁾.

Nach den Vorstellungen der Stereochemie sind beim vierwertigen C-Atom die vier Valenzen nach den Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet. Diese Vorstellung hat sich quantentheoretisch begründen lassen. Nach Pauling und Hund ist zunächst die Vierwertigkeit des C-Atoms darauf zurückzuführen, daß die Elektronenzustände $2s$ und $2p$ im C-Atom bei der Berechnung der Wechselwirkung mit anderen Atomen als genähert entartet anzusehen sind, da diese Wechselwirkung in der Regel groß gegen die Termdifferenz ($2p$) — ($2s$) ist. D. h. bei der Störungsrechnung für die Wechselwirkung zwischen einem C-Atom und anderen Atomen hat man, was die Eigenfunktionen des C-Atoms betrifft, von Linearkombinationen der ($2s$)- und ($2p$)-Eigenfunktionen auszugehen. Hund spricht in diesem Falle von „ q -Valenzen“. Dabei sind die Eigenfunktionen als Eigenfunktionen im Hartreepotential des C-Atoms anzusehen, d. h. im Potential der Kerne

¹⁾ L. Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 1367, 1931.

²⁾ F. Hund, ZS. f. Phys. **73**, 1, 565, 1931; **74**, 430, 1931 (im folgenden als Hund I, II zitiert).

³⁾ In zwei neuerdings erschienenen Arbeiten hat Van Vleck vom Standpunkt der beiden bekannten Näherungsverfahren (Slater-Paulingsches und Hund-Mullikensches Verfahren) die von einem C-Atom ausgehenden Bindungen eingehend behandelt und den Zusammenhang zwischen den beiden Methoden untersucht. Für unsere Zwecke genügt die hier gegebene Darstellung (Van Vleck, Journ. of Chem. Phys. **1**, 177, 219, 1933; vgl. auch J. C. Slater, Phys. Rev. **38**, 1109, 1931 und die Arbeiten von R. S. Mulliken, ebenda **40**, 55; **41**, 49, 751, 1932; **43**, 279, 1933).

und aller übrigen Elektronen außer dem gerade betrachteten (Methode 1c bei Hund, l. c., Hund I und II).

Pauling hat wahrscheinlich gemacht, daß für die Bindung mit vier anderen unter sich gleichen Atomen, die ein Elektron in einem s -Zustand außerhalb einer abgeschlossenen Schale haben¹⁾, die Anordnung dieser vier Atome in den Ecken eines regulären Tetraeders mit dem C-Atom im Mittelpunkt energetisch am günstigsten ist²⁾.

Es seien $f(r)$ und $g(r)$ die radialen, auf 1 normierten Faktoren der zum $(2s)$ - bzw. $(2p)$ -Zustand gehörigen Eigenfunktionen und $\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3, \vartheta_4$ die Winkel von r gegen die vier Richtungen $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4$ vom C-Atom nach den Ecken eines regulären Tetraeders. Dann können als normierte und orthogonalisierte, linear unabhängige Ausgangsfunktionen des C-Atoms für die Störungsrechnung gewählt werden:

$$\mathcal{E}^{(i)} = \left(\frac{f}{2} + \frac{3}{2} g \cos \vartheta_i \right) \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad i = 1, 2, 3, 4. \quad (1)$$

(Dabei sind im Gegensatz zu der Paulingschen Methode hier und im folgenden die Eigenfunktionen als solche im Hartreepotential aufzufassen!)

Jede dieser Eigenfunktionen hat ihre größten Werte in der Umgebung derjenigen Tetraederachse, der sie zugeordnet ist, hat relativ kleine Werte auf der dieser Richtung entgegengesetzten Seite des C-Atoms und verschwindet auf den drei anderen Tetraederachsen. Sind $X^{(1)}, X^{(2)}, X^{(3)}, X^{(4)}$ die vier s -Eigenfunktionen der auf den Tetraederachsen in gleichen Abständen gelegenen Substituenten, so erhält man für den Grundzustand des Moleküls eine gute Näherung für die Eigenfunktionen eines Elektrons im Felde des C-Atoms und der Substituenten durch den Ansatz³⁾:

$$\Phi^{(i)} = \lambda \mathcal{E}^{(i)} + \mu X^{(i)}; \quad i = 1, 2, 3, 4, \quad (2)$$

wobei sich die positiven Koeffizienten λ, μ durch die Coulombsche und die Resonanzwechselwirkung zwischen einem $\mathcal{E}^{(i)}$ - und dem zugehörigen $X^{(i)}$ -Zustand bestimmen. Es gibt gerade vier bindende Zustände, in denen nach dem Pauliprinzip die acht Elektronen (vier Elektronen aus der L -Schale des C-Atoms und je ein s -Elektron der vier Substituenten) untergebracht werden können. Jede Eigenfunktion ist eine Linearkombination von Eigenfunktionen nur zweier benachbarter Atome. Die Bindungen sind

¹⁾ Entsprechendes gilt für Atome mit einer „Lücke“ in einer abgeschlossenen Schale (Halogene).

²⁾ Vgl. hierzu die in Anm. 3, S. 638 zitierten Arbeiten Van Vlecks.

³⁾ Welche Bedingungen die Termwerte der getrennten Atome erfüllen müssen, damit dieser Ansatz zulässig ist, siehe bei F. Hund, l. c.

„lokalisierte Bindungen“ im Sinne von Hund. Sie sind ferner σ -Bindungen im Sinne von Hund, denn die zugehörigen Eigenfunktionen sind rotations-symmetrisch um die Bindungsrichtungen. Die Lokalisierung der Bindungen ist allerdings nur eine Näherung insofern, als streng genommen an jeder Eigenfunktion des Gesamtsystems die Eigenfunktionen aller Atome beteiligt sind. Aus allen Eigenfunktionen des Gesamtsystems, welche die strengen Lösungen des Säkularproblems erster Näherung darstellen, kann man aber durch geeignete Linearkombinationen Lösungen erhalten, die sich von den $\Phi^{(i)}$ dadurch unterscheiden, daß in ihnen außer $\Xi^{(i)}$ und $X^{(i)}$ zwar noch die übrigen Eigenfunktionen $\Xi^{(j)}$, $X^{(j)}$ ($j \neq i$) auftreten, aber mit Koeffizienten, die klein gegen λ , μ sind. In den Näherungslösungen $\Phi^{(i)}$, mit denen wir uns begnügen können, sind diese Anteile mit ihren gegen λ , μ kleinen Koeffizienten vernachlässigt¹⁾.

Für drei gleiche Substituenten, die ein s -Elektron außerhalb einer abgeschlossenen Schale haben, betrachten wir folgende Anordnung. Die Substituenten mögen in gleichen Abständen vom C-Atom mit diesem in einer Ebene liegen.

Dann ist innerhalb dieser Ebene diejenige Anordnung, bei der die Valenzen miteinander Winkel von 120° bilden, die energetisch günstigste.

Nennen wir die Valenzrichtungen η_1, η_2, η_3 , die dazu senkrechte, durch das C-Atom gehende Richtung z , und $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma$ die Winkel von r gegen die entsprechenden Richtungen, so können als normierte und orthogonalisierte, linear unabhängige Ausgangsfunktionen des C-Atoms für die Störungsrechnung gewählt werden:

$$\left. \begin{aligned} H^{(i)} &= \left(\frac{1}{\sqrt{3}} f + \sqrt{2} g \cos \gamma_i \right) \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad i = 1, 2, 3, \\ Z &= \sqrt{3} g \cos \gamma \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Lokalisierung der Bindungen erhält man durch den Ansatz:

$$\Psi^{(i)} = \lambda H^{(i)} + \mu X^{(i)}, \quad (4)$$

wobei sich die positiven Koeffizienten λ, μ durch die Wechselwirkung zweier derselben Richtung i zugeordneter Zustände $H^{(i)}, X^{(i)}$ bestimmen. Es gibt drei bindende Zustände; in den bindenden können sechs Elektronen untergebracht werden. Die Bindungen sind σ -Bindungen. Der Zustand Z , in welchem für den Grundzustand des Moleküls das 7. Elektron unterzubringen ist, kann zur Bindung nicht ausgenützt werden, da die Ebene des

¹⁾ Näheres hierüber, sowie über die allgemeinen Bedingungen dafür, daß sich Bindungen lokalisieren lassen, siehe bei Hund, l. c.

Moleküls für Z Knotenebene ist und daher die Produkte $ZX^{(t)}$, welche für die Resonanzwechselwirkung maßgebend sind, verschwinden. (Das Störungspotential ist ja symmetrisch zur Molekülebene.)

Wir haben Elektronen, zu denen eine Z -Eigenfunktion gehört, in unseren früheren Arbeiten $[p]_h$ -Elektronen genannt, indem wir uns die Knotenebene horizontal gelegt denken und $[p]_h$ eine p -Eigenfunktion mit dem Knoten in dieser horizontalen Ebene bezeichnen soll. Wir werden diese Bezeichnung auch hier benutzen; ebenso werden wir von $[p]_h$ -Zuständen sprechen.

Pauling hat mit seiner, von der hier benutzten abweichenden Methode abgeschätzt, daß die Bindungen im Falle dreier Substituenten in der angegebenen Lage nur sehr wenig ungünstiger (er schätzt um $4,5\%$ mit den in $\Xi^{(t)}$, $H^{(t)}$ angegebenen Zahlenkoeffizienten) sind als die Tetraederbindungen. Dabei ist aber von der Kernabstoßung und der direkten Wechselwirkung der Substituenten aufeinander abgesehen. Es ist daher möglich, daß die stabile Anordnung einer Zwischenlage zwischen der Anordnung der Bindungen nach drei Ecken eines regulären Tetraeders und der ebenen Anordnung entspricht¹⁾.

B. Die Konstitution des Hexaphenyläthans und Triphenylmethyls. Die Dissoziationsenergie des Hexaphenyläthans. Im Bisherigen haben wir uns auf die Diskussion der Bindungen eines C-Atoms mit vier bzw. drei Substituenten beschränkt, welche außerhalb einer abgeschlossenen Schale nur ein s -Elektron haben.

Im Hexaphenyläthan, das wir zunächst als einfachsten Prototyp der in Rede stehenden Verbindungen behandeln, sind nun zwei vierwertige C-Atome vorhanden, die untereinander verbunden sind, und von denen jedes mit drei, je einem Phenylring angehörigen C-Atomen verbunden ist. Wir bezeichnen die C-Atome wie aus der Fig. 1 ersichtlich.

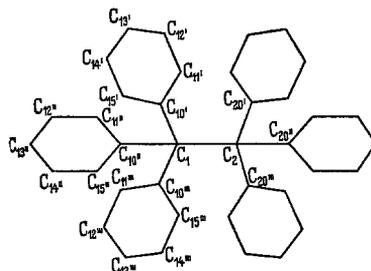


Fig. 1.

Da das Benzol eben ist (wobei die Valenzrichtungen Winkel von 120° miteinander bilden) so wird jeder an C_1 gebundene Ring C_1 in seiner Ebene enthalten (Entsprechendes gilt bei C_2).

Was die Lage der Ringebenen betrifft, so können bei regulärer Tetraederanordnung der Valenzen an C_1 , wie man sich leicht überzeugt, aus sterischen

¹⁾ Vgl. hierzu Van Vleck, Journ. of Chem. Phys. 1, 219, 1933.

Gründen nicht zwei an C_1 gebundene Phenylringe miteinander in einer Ebene liegen. Es würde dann nämlich der Ort zweier H-Atome fast zusammenfallen. (Z. B. wenn die Ringe 1' und 1'' miteinander und mit C_1 in einer Ebene lägen, etwa die an C'_{15} und C''_{11} gebundenen H-Atome.) Als symmetrischste Anordnung ist diejenige am wahrscheinlichsten, bei der jeder Ring mit C_1 und C_2 in einer Ebene liegt. Dann besteht dreizählige Symmetrie um die C_1 — C_2 -Richtung. (Ob dabei jeweils zwei an C_1 und C_2 gebundene Ringe in einer Ebene liegen oder „auf Lücke“ stehen, ist für uns unwesentlich; aus sterischen Gründen dürfte letzteres der Fall sein.) Für diese Anordnung müssen aus Symmetriegründen sowohl die C_1 — C_2 -Bindung, wie alle Bindungen der Phenyle an C_1 bzw. C_2 σ -Bindungen sein. Zu den von C_1 ausgehenden lokalisierten σ -Bindungen gehören dann Eigenfunktionen der Form [vgl. (1), (2), (3), (4)]:

$$\begin{array}{ll} \lambda (\mathcal{E}^{(1 \rightarrow 2)} + \mathcal{E}^{(2 \rightarrow 1)}) & (C_1-C_2)\text{-Bindung} \\ \mu \mathcal{E}^{(1 \rightarrow 10')} + \nu H^{(10' \rightarrow 1)} & (C_1-C_{10'})\text{-Bindung} \\ \mu \mathcal{E}^{(1 \rightarrow 10'')} + \nu H^{(10'' \rightarrow 1)} & (C_1-C_{10''})\text{-Bindung} \\ \mu \mathcal{E}^{(1 \rightarrow 10''')} + \nu H^{(10''' \rightarrow 1)} & (C_1-C_{10'''})\text{-Bindung} \end{array}$$

(und entsprechende für die von C_2 ausgehenden Bindungen).

Hierbei bedeutet in leicht verständlicher Schreibweise z. B. $\mathcal{E}^{(1 \rightarrow 10')}$ die zum C_1 -Atom gehörige Tetraedereigenfunktion, welche der Richtung von C_1 nach $C_{10'}$ zugeordnet ist usw.

Die Eigenfunktionen $Z_{10'}$, $Z_{10''}$, $Z_{10'''}$ der $[p]_h$ -Elektronen der an das C_1 -Atom gebundenen Atome $C_{10'}$, $C_{10''}$, $C_{10'''}$ der Ringe mit Knoten in den Ringebenen können zur Bindung mit C_1 , sowie zur Bindung zwischen C_1 — C_2 nicht ausgenützt werden, wie sich leicht daraus ergibt, daß für die drei Funktionen $\mathcal{E}^{(1 \rightarrow 10')}$, $\mathcal{E}^{(1 \rightarrow 10'')}$, $\mathcal{E}^{(1 \rightarrow 10''')}$ des C_1 -Atoms dreizählige Symmetrie um die C_1 — C_2 -Achse besteht, und $\mathcal{E}^{(1 \rightarrow 2)}$ rotationssymmetrisch um C_1 — C_2 ist.

Innerhalb der einzelnen Phenylringe hingegen tragen sie durch Resonanzwechselwirkung zur Bindung bei. In jedem Ring lassen sich zunächst die C—C- und C—H-Einfachbindungen unter Benutzung der Eigenfunktionen H , die keinen Knoten in der Ringebene haben, lokalisieren. Die Wechselwirkung der sechs $[p]_h$ -Elektronen mit den Eigenfunktionen Z mit Knoten in der Ringebene gibt in jedem Ring Anlaß zu drei nicht lokalisierten π -Bindungen wie im Benzol. Diese stabilisieren die ebene Anordnung des Ringes.

Eine Wechselwirkung der verschiedenen, an dasselbe vierwertige C-Atom gebundenen Ringen angehörigen $[p]_h$ -Elektronen findet nicht statt. Ebenso

findet keine Wechselwirkung zwischen den $[p]_h$ -Elektronen der an die beiden Atome C_1 und C_2 gebundenen Ringe statt¹⁾. Die beiden vierwertigen C-Atome „riegeln“ die $[p]_h$ -Elektronen der an sie gebundenen Ringe „gegeneinander ab“. Die gesamte Resonanzwechselwirkung aller $[p]_h$ -Elektronen ist daher dieselbe wie in sechs getrennten Benzolringen.

Die Wechselwirkung in einem Phenytring ist in einer früheren Arbeit des Verfassers (I) auf Grund der Blochschen Methode²⁾ berechnet.

Ist V das Hartreepotential für die $[p]_h$ -Elektronen, V_f der Anteil dieses Potentials, der vom f -ten Atom herrührt ($\sum_f V_f = V$); ist ferner Z_f die zu dem Potential V_f gehörige $[p]_h$ -Eigenfunktion, so sind für die Wechselwirkung der $[p]_h$ -Elektronen maßgebend die positiven Größen:

$$\alpha = - \int (V - V_f) Z_f^2 d\tau \quad (\text{Coulombsche Wechselwirkung}),$$

$$\beta = - \int (V - V_f) Z_f Z_{f+1} d\tau \quad (\text{Resonanzwechselwirkung}).$$

Die Wechselwirkungsenergien der drei bindenden Zustände in einem Phenytring, welche im Grundzustand je doppelt besetzt sind, ergeben sich zu:

$$\left. \begin{array}{l} -\alpha - 2\beta \\ -\alpha - \beta \\ -\alpha - \beta \end{array} \right\} \text{entartet.}$$

Die gesamte Wechselwirkungsenergie in einem Phenytring ist also³⁾

$$-6\alpha - 8\beta.$$

¹⁾ Für letzteres ist wesentlich, daß beide Atome C_1 , C_2 vierwertig sind. Die besondere Stabilität des Pentaphenyläthyls $(C_6H_5)_3C_{(1)}-C_{(2)}(C_6H_5)_2$ dürfte damit in Zusammenhang stehen, daß hier eine Resonanzwechselwirkung der $[p]_h$ -Elektronen durch die $C_{(1)}-C_{(2)}$ -Bindung hindurch möglich ist. Einer quantitativen Behandlung stehen hier allerdings Schwierigkeiten entgegen, deren Behebung uns bisher nicht gelungen ist.

²⁾ F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1928.

³⁾ Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei darauf hingewiesen, daß weder die Resonanzwechselwirkungsenergie, noch die gesamte Wechselwirkungsenergie mit dem Anteil der $[p]_h$ -Bindungen („Zweite Striche der Doppelbindungen“) am Energieinhalt des Benzols identifiziert werden darf, da α , β ihre Bedeutung nur im Hartreepotential haben, während sich die Bindungskonstanten auf den Energieunterschied des Moleküls und der getrennten Atome beziehen. Immerhin stimmt die Resonanzwechselwirkungsenergie größenordnungsmäßig mit dem Anteil der zweiten Striche der Doppelbindungen überein. Als Bindungskonstante der aromatischen C—C-Bindung rechnet man nämlich 96, und als solche der aliphatischen C—C-Bindung 71 kcal. Da auf eine aromatische C—C-Bindung ein $[p]_h$ -Elektron entfällt, so ist die mittlere „Bindungskonstante“ pro $[p]_h$ -Elektron die Differenz, also 25 kcal. Demgegenüber beträgt die mittlere Resonanzenergie pro $[p]_h$ -Elektron im Benzol $\frac{4}{3}\beta$, also rund 20 kcal.

Der Wert von β kann aus den Hydrierungswärmen des Benzols abgeleitet werden. Man erhält für β , gemessen in kcal/Mol, etwa den Wert 15¹⁾.

Zur Berechnung der Dissoziationsenergie gehen wir zunächst von der Annahme aus, daß die diskutierte Atomanordnung eine stabile Anordnung sei. Wir werden nachher noch eine andere Möglichkeit für die stabile Anordnung diskutieren müssen. Wir stellen diese hier aber noch zurück, um die Überlegungen nicht von vornherein zu sehr zu komplizieren.

Unter den genannten Annahmen denken wir uns die beiden Hälften des Hexaphenyläthans durch Vergrößerung des C₁—C₂-Abstandes getrennt, und zwar zunächst unter zwangsweiser Aufrechterhaltung der Anordnung der übrigen Atome. Dann wird dabei eine Arbeit zu leisten sein, die nahe gleich der entsprechenden Arbeit beim Äthan (oder eines völlig aliphatisch substituierten Äthans) ist, da in beiden Fällen die zu trennende C₁—C₂-Bindung nahe dieselbe Struktur hat. Wir können diesen Energieaufwand nahe gleich der Bindungskonstanten einer C—C-Einfachbindung, also zu 71 kcal annehmen. Die genannte Trennungsarbeit ist aber noch nicht identisch mit der Trennungsarbeit einer C—C-Bindung im Äthan; denn bei der Trennung des Äthans in zwei Methylene wird die Tetraederanordnung der Valenzen nicht erhalten bleiben, sondern jedes Methyl wird in eine andere Anordnung übergehen, und zwar entweder in eine flache Pyramide oder in eine ebene Anordnung mit Valenzwinkeln von 120°²⁾. Dabei werden sich auch die Kernabstände etwas ändern. Dieser Übergang wird aber einem Energiegewinn entsprechen. Fassen wir diesen (für zwei Methylene) mit der Unsicherheit des Wertes 71 zu einer Größe $\varepsilon \ll 71$ zusammen, so können wir für die Trennungsarbeit des Äthans in zwei ebene Methylene 71 — ε kcal annehmen.

Beim Hexaphenyläthan wird nun aber, und das ist *der springende Punkt unserer ganzen Überlegungen*, wenn das Radikal Triphenylmethyl von der tetraedrischen Anordnung in eine solche Anordnung übergeht, bei der alle Atome in einer Ebene liegen³⁾, nicht nur ein kleiner Energiebetrag wie beim Methyl frei, sondern darüber hinaus ein sehr erheblicher Betrag an Resonanzenergie der $[p]_h$ -Elektronen. Denn bei der ebenen Anordnung haben wir nunmehr vom C₁-Atom her alle vier Eigenfunktionen $E^{(\alpha > 10^2)}$, $E^{(\alpha > 10^1)}$, $E^{(\alpha > 10^0)}$, Z_1 zur Bindung zur Verfügung (entsprechend beim C₂-Atom);

¹⁾ Der Wert von β wurde in I zu rund 13 angegeben. Eine genauere Berechnung, die wir im Anhang wiedergeben, führt zu dem etwas größeren Wert 15.

²⁾ Vgl. hierzu Van Vleck, l. c.

³⁾ Man überzeugt sich leicht, daß dann infolge des von 109° 28' auf 120° vergrößerten Valenzwinkels die H-Atome benachbarter Ringe sich nicht mehr behindern.

dadurch können in jedem der beiden bei der Dissoziation entstehenden Radikale insgesamt $3 \cdot 6 + 1 = 19$ $[p]_h$ -Elektronen miteinander in Resonanzwechselwirkung treten. Die $[p]_h$ -Elektronen der drei Phenyle sind jetzt nicht mehr durch das C_1 - (bzw. C_2 -) Atom gegeneinander abgeriegelt. Hierdurch können die $[p]_h$ -Elektronen in ihrer Gesamtheit die Potentialfelder der C-Atome bedeutend besser ausnützen. Die ebene Anordnung wird dabei durch die $[p]_h$ -Elektronen stabilisiert.

Der gewonnene Betrag an Resonanzenergie der $[p]_h$ -Elektronen läßt sich als Vielfaches von β , und damit, da β angenähert bekannt ist, auch angenähert absolut berechnen.

Hierzu hat man nur nach dem Blochschen Verfahren die Zustände der $[p]_h$ -Elektronen mit Hilfe eines Säkularproblems zu berechnen. Die Auflösung, welche durch Ausnützung der Symmetrien des Radikals unschwer gelingt¹⁾, ergibt als Wechselwirkungsenergien der 19 $[p]_h$ -Zustände eines Triphenylmethyls:

Triphenylmethyl	3 Benzole oder 3 gegeneinander abgeriegelte Phenyle	Triphenylmethyl	3 Benzole oder 3 gegeneinander abgeriegelte Phenyle
$-\alpha \mp 2,390 \beta$	$-\alpha \mp 2 \beta$	$-\alpha \mp 1 \beta$	$-\alpha \mp 1 \beta$
$-\alpha \mp 2 \beta$	$-\alpha \mp 2 \beta$	$-\alpha \mp 1 \beta$	$-\alpha \mp 1 \beta$
$-\alpha \mp 2 \beta$	$-\alpha \mp 2 \beta$	$-\alpha \mp 1 \beta$	$-\alpha \mp 1 \beta$
$-\alpha \mp 1,507 \beta$	$-\alpha \mp 1 \beta$	$-\alpha \mp 1 \beta$	$-\alpha \mp 1 \beta$
$-\alpha \mp 1 \beta$	$-\alpha \mp 1 \beta$	$-\alpha$	

Zum Vergleich sind daneben die Wechselwirkungsenergien der 18 $[p]_h$ -Zustände dreier getrennter Phenylringe angegeben. Unter den Zuständen des Triphenylmethyls sind nun zwar ebenso wie bei den drei getrennten Ringen nur neun durch Resonanz bindende Zustände (mit negativen Koeffizienten von β); zwei von diesen liegen aber bedeutend tiefer, worin zum Ausdruck kommt, daß die Elektronen in ihrer Gesamtheit im Triphenylmethyl die Atomfelder besser ausnützen können. Da in den Grundzuständen alle bindenden Zustände doppelt besetzt sind, und im Triphenylmethyl dazu noch der Zustand $-\alpha$ einfach besetzt ist²⁾, so ergibt sich als Gewinn an

¹⁾ Wir verzichten auf die Wiedergabe dieser zwar einfachen, aber etwas umfangreichen Rechnung, da sie gegenüber den vom Verfasser durchgeführten Rechnungen für das Benzol (I) oder für kondensierte Systeme (III) prinzipiell gar nichts Neues bietet. Wir bemerken nur, daß wir hier wie in jenen Arbeiten α und β für alle C-Atome als gleich angesehen haben.

²⁾ Obwohl wir in dieser Arbeit auf das chemische Verhalten der freien Radikale nicht näher eingehen wollen, möchten wir doch an dieser Stelle eine kurze Bemerkung darüber nicht unterdrücken. In III (S. 640ff.) wurde die Leichtigkeit, mit der ungesättigte, aromatische und kondensierte Systeme,

Wechselwirkungsenergie der $[p]_h$ -Elektronen beim Übergang von drei abgeriegelten Phenylen zum Triphenylmethyl:

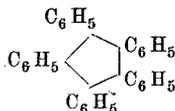
$$2(2,390 - 2 + 1,507 - 1)\beta + \alpha = 1,794\beta + \alpha.$$

Der Gewinn an Wechselwirkungsenergie bei der Dissoziation beträgt also, da dabei zwei Triphenylmethylene entstehen, das doppelte:

$$2\alpha + 3,588\beta.$$

Von diesem Gewinn ist aber der Coulombsche Anteil 2α insoweit schon in der Größe $71 - \epsilon$ enthalten, als eine Coulombsche Wechselwirkung der Elektronen, die vorher die C_1-C_2 -Bindung besorgten und jetzt zu $[p]_h$ -Elektronen geworden sind, mit den $[p]_h$ -Elektronen der Ringe schon vorhanden war, dort aber nicht zur Wechselwirkung der $[p]_h$ -Elektronen gerechnet wurde. Nur insofern, als die Coulombsche Wechselwirkung für die ebene und für die Tetraederanordnung etwas verschieden sein wird,

sowie das Diphenyl Alkali addieren, mit der Resonanzwechselwirkungsenergie des tiefsten unbesetzten Elektronenzustandes in Zusammenhang gebracht. Bei den dort betrachteten Verbindungen war diese überall positiv, d. h. der höchste unbesetzte Zustand lockernd. Demgegenüber war der höchste (doppelt) besetzte Zustand bindend. Je weniger lockernd der tiefste unbesetzte Zustand ist, um so leichter erfolgt die Addition. Sie erfolgt ferner dort, wo dieser Zustand seine größte Ladungsdichte hat. (Auch bei den Diphenylpolyenen ergibt sich nach inzwischen von Herrn Erich Schmid ausgeführten Rechnungen theoretisch die größte Ladungsdichte dieses Zustandes an denjenigen Stellen, an denen die Addition erfolgt.) Hier beim Triphenylmethyl ist der höchste (einfach) besetzte, und der tiefste unbesetzte Zustand weder durch Resonanz bindend noch lockernd. Er hat, wie die Rechnung ergibt, seine größte Ladungsdichte am zentralen C-Atom. Man wird also erwarten, daß das Triphenylmethyl Alkali leichter addiert als die in III betrachteten Verbindungen, und zwar an der Stelle des zentralen C-Atoms. Andererseits wird aber das Triphenylmethyl auch relativ leicht ein Elektron abgeben können, denn der höchst besetzte Zustand ist ebenfalls weder bindend noch lockernd. Man hat so eine qualitative Deutung des bekannten „amphoterer“ Charakters des Triphenylmethyls und verwandter Radikale. Eine Sonderstellung ist theoretisch in dieser Hinsicht für das Pentaphenyl-cyclo-pentadienyl (mit zwei nicht lokalisierbaren Doppelbindungen im Fünfring)



zu erwarten. In diesem ist nämlich (wie auch im Ring C_5H_5 , vgl. I, S. 210, 257) der höchste einfach besetzte Zustand, der zugleich der tiefste unbesetzte Zustand ist, durch Resonanz bindend (Resonanzwechselwirkung $-0,33\beta$). Es sollte also dieses Radikal, verglichen etwa mit dem Triphenylmethyl eine größere Neigung zur Aufnahme und eine geringere Neigung zur Abgabe eines Elektrons haben.

tragen wir daher der Coulombschen Wechselwirkung nicht genau Rechnung, wenn wir für die Dissoziationsenergie setzen:

$$D = 71 - \varepsilon - 3,588 \beta.$$

Die geringe Änderung der Coulombschen Wechselwirkungsenergie können wir uns in ε einbezogen denken.

Mit $\beta = 15$ kcal/Mol ergibt sich:

$$D = 17,2 - \varepsilon \text{ kcal/Mol.}$$

Die Dissoziationsenergie ist also infolge des beträchtlichen Gewinns an Resonanzenergie der $[p]_h$ -Elektronen (53,8 kcal!) erheblich kleiner als diejenige ($71 - \varepsilon$) einer gewöhnlichen C—C-Bindung.

Wir werden im Hauptabschnitt III bei der statistischen Behandlung des Dissoziationsgleichgewichtes sehen, daß wir für die Dissoziationswärme Q (im Gaszustand) einen um $3 RT$ größeren Wert als für die berechnete Dissoziationsenergie D , die für den absoluten Nullpunkt gilt, zu erwarten haben. Dann wird für $T = 293^\circ$

$$Q_{\text{Gas}} = D + 3 RT = 18,9 - \varepsilon \text{ kcal/Mol.}$$

Wenn wir in Anbetracht der geringen Abhängigkeit der Dissoziationswärme vom Lösungsmittel Q_{Gas} mit $Q_{\text{Lösung}}$ identifizieren, so ergibt sich mit $Q \cong 11$ kcal/Mol ε zu rund 8 kcal/Mol.

Den hier berechneten Zahlenwerten kommt natürlich nur die Bedeutung einer groben Abschätzung zu. Wesentlich aber ist, daß der Gewinn an Resonanzenergie, der nur bei aromatischen und ungesättigten Substituenten möglich ist, in der Größenordnung an die Trennungsarbeit einer normalen C—C-Bindung herankommt. Dies machen wir für die kleine Dissoziationswärme aromatisch oder ungesättigt substituierter Äthane verantwortlich.

C. Der monomolekulare Zerfall. Statische und kinetische Bindungsbeanspruchung. Die im vorigen Abschnitt zur Bestimmung der Dissoziationsenergie vorgenommene Art des Auseinanderführens und der Änderung der Atomanordnung wird natürlich nicht dem wirklichen Dissoziationsvorgang entsprechen. Bei Vergrößerung des C_1 — C_2 -Abstandes, der durch thermische Schwingungen der Atome hervorgerufen wird, wird zugleich auch eine Änderung der Lagen der übrigen Atome vorhanden sein. Der Zerfall wird dabei vorwiegend über diejenigen Konfigurationen gehen, für welche bei gegebenem C_1 — C_2 -Abstand die Lage der übrigen Atome ein Energieminimum ergibt. In diesem Sinne wird mit Vergrößerung des Abstandes die Gleichgewichtslage von der tetraedrischen Anordnung allmählich in die ebene Anordnung übergehen: und wir können die Energie als Funktion des Abstandes für diese Gleichgewichtslagen untersuchen. Hat diese

Energiekurve ein Maximum, so stellt dieses ungefähr die Aktivierungsenergie des monomolekularen Zerfalls dar. Es ist dann zu erwarten, daß die innerhalb eines kleinen Temperaturbereichs auf Grund der Arrhenius'schen Näherungsformel

$$k = A e^{-\frac{W}{RT}}$$

für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k mit als konstant angesehenem A bestimmte Aktivierungswärme W mit steigender Temperatur abnimmt, da mit steigendem T immer mehr Zerfallswege eine Rolle spielen werden. Eine solche Abnahme ist von Ziegler in der Tat gefunden worden.

Man kann sich zur Veranschaulichung die bei der Entfernung der Atome C_1 und C_2 bis zu einem gewissen Abstand zu leistende Arbeit aus zwei

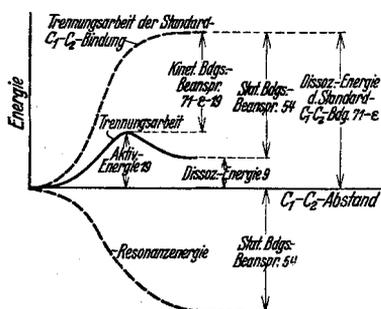


Fig. 2.

Anteilen zusammengesetzt denken: Einem positiven Anteil, welcher gleich der bei einer normalen C—C-Bindung bis zu diesem Abstand zu leistenden Arbeit ist; und einem negativen Anteil, der den bis zu diesem Abstand gewonnenen Betrag an Resonanzenergie der $[p]_h$ -Elektronen enthält, aber zugleich noch einen Energieanteil, der davon herrührt, daß für vergrößerten C_1-C_2 -Abstand auch die Struktur der C_1-C_2 -Bindung nicht

mehr dieselbe sein wird wie die einer normalen C—C-Bindung für diesen Abstand. Überwiegt für kleine Abstandsvergrößerung der positive Anteil, während für größere das Umgekehrte der Fall ist, so erhält man eine Aktivierungswärme, die größer als die Dissoziationswärme ist. Die Verhältnisse sind schematisch in Fig. 2 dargestellt.

In dem hier angegebenen Sinne ist also die C_1-C_2 -Bindung durch die Substitution der Atome C_1 , C_2 mit Phenylen als „gelockert“ anzusehen. Man kann eine „Bindungsbeanspruchung“ der C_1-C_2 -Bindung quantitativ definieren als den Unterschied der Aktivierungsenergie für eine Standard-C—C-Bindung (als die man etwa die des Äthans wählen kann) und der Aktivierungsenergie W . Wenn, wie in der Fig. 2 angenommen, die Aktivierungsenergie für die Standard-C—C-Bindung gleich der Dissoziationsenergie ist, so ist diese Bindungsbeanspruchung zugleich die Differenz zwischen der Dissoziationsenergie der Standardbindung und der Aktivierungsenergie.

Die so definierte Bindungsbeanspruchung ist maßgebend für die *Geschwindigkeit* des monomolekularen Zerfalls. Man kann sie als Bindungsbeanspruchung für die Aktivierung oder kürzer: als „*kinetische Bindungsbeanspruchung*“ bezeichnen.

Man kann aber auch eine Bindungsbeanspruchung für die Dissoziation oder kürzer: „*statische Bindungsbeanspruchung*“ quantitativ definieren als den Unterschied zwischen der Dissoziationsenergie einer Standard-C—C-Bindung und der Dissoziationsenergie D der C_1 — C_2 -Bindung. Die statische Bindungsbeanspruchung ist maßgebend für das *Dissoziationsgleichgewicht*.

Praktisch wird man in beiden Fällen darauf angewiesen sein, die Bindungsbeanspruchungen mit Hilfe der gemessenen Wärmewerte, nicht der Energiewerte beim absoluten Nullpunkt zu definieren.

Solange Dissoziationswärme und Aktivierungswärme für eine Standard-C—C-Bindung nicht bekannt sind (wie dies zur Zeit noch der Fall ist), kann man immerhin schon Unterschiede beider Arten von Bindungsbeanspruchungen für verschieden substituierte C_1 — C_2 -Bindungen angeben. Diese Unterschiede sind es, die am meisten interessieren.

Wir werden sie für einige Verbindungen, was die statische Bindungsbeanspruchung betrifft, im nächsten Abschnitt theoretisch diskutieren.

Zuvor aber müssen wir noch eine andere Möglichkeit für die Atomordnung im Hexaphenyläthan und damit für den Dissoziationsvorgang besprechen.

Unserer bisherigen Diskussion lag ja die Annahme zugrunde, daß für die stabile Gleichgewichtslage des Hexaphenyläthans die Anordnung der Valenzen an den Atomen C_1 , C_2 die regulär tetraedrische ist mit normalem C_1 — C_2 -Abstand, und daß dabei jeder der Ringe C_1 , C_2 in seiner Ebene enthält.

Es wäre nun aber auch denkbar, daß diese Anordnung entweder eine labile oder aber überhaupt keine Gleichgewichtslage ist. Einer dieser beiden Fälle (zwischen denen wir nicht zu unterscheiden brauchen) läge z. B. vor, wenn bei festgehaltenem C_1 — C_2 -Abstand bei einer kleinen Spreizung der tetraedrischen Valenzen und gleichzeitiger geringer Drehung der Ringe mehr Resonanzenergie der $[p]_h$ -Elektronen gewonnen wird, als an Bindungsenergie der C_1 — C_2 -Bindung hierbei verlorengelht. Es müßte dann eine Gleichgewichtslage geben, bei welcher der C_1 — C_2 -Abstand größer als der normale und die Valenzen an C_1 , C_2 gegenüber der regulären Tetraederanordnung gespreizt wären. In diesem Falle wäre die Dissoziationsenergie

größer als die von uns berechnete, und zwar um den Betrag ΔE , welcher bei dem Übergang von der tetraedrischen in die jetzt als Gleichgewichtslage angenommene Lage gewonnen wird. Da wir den Gewinn an Resonanzenergie von der Tetraederanordnung aus berechnet hatten, so würde jetzt die Dissoziationsenergie D' betragen

$$D' = D + \Delta E,$$

wobei $D = 71 - \varepsilon - 53,8$.

Es erscheint nicht möglich, eindeutig auf theoretischem Wege zu entscheiden, welches in Wirklichkeit die stabile Gleichgewichtslage im Molekül ist, da die Größe ε nicht bekannt ist, und auch der Wert von β nicht genau sein wird. Immerhin erscheint es wohl reichlich unwahrscheinlich, daß der tetraedrischen, von uns zugrunde gelegten Anordnung von hoher Symmetrie eine Gleichgewichtslage energetisch nahe benachbart sein soll.

Für die Hauptfrage nach der Ursache der geringen Dissoziationsenergie ist die Frage nach der stabilen Gleichgewichts-anordnung von untergeordneter Bedeutung. In beiden diskutierten Fällen ist dafür verantwortlich zu machen der Gewinn an Resonanzenergie der $[p]_h$ -Elektronen beim Übergang von der tetraedrischen in die ebene Anordnung. Im ersten Fall findet dieser Energiegewinn und die Lockerung der C_1-C_2 -Bindung erst während des Zerfalls statt. Im zweiten Fall ist beides zum Teil schon im Molekül eingetreten.

Wir werden im folgenden die Annahme der regulär tetraedrischen Anordnung als Gleichgewichtslage als die wahrscheinlichere und einfachere Annahme zugrunde legen.

D. Abhängigkeit der Dissoziationsenergie (und damit statischen Bindungsbeanspruchung) von den aromatischen und aliphatischen Substituenten substituierter Äthane. Bemerkungen über teilweise ungesättigt substituierte Radikale mit dreiwertigem C und über das Tetraphenylmethan. Die Dissoziationsenergie des Hexaphenyläthans ist nach den Entwicklungen des vorigen Abschnittes deswegen so gering, weil der zur Trennung der C_1-C_2 notwendige Energiebedarf zum großen Teil durch einen Gewinn an Resonanzenergie der $[p]_h$ -Elektronen gedeckt wird.

Der Betrag dieses Gewinnes wird von den Substituenten abhängen. Hier soll diese Abhängigkeit theoretisch untersucht werden. Dabei beschränken wir uns auf Phenyl und Diphenyl als aromatische Substituenten, und untersuchen weiter auch Fälle, wo ein Teil der Substituenten aliphatisch ist. Als stabile Anordnung nehmen wir dabei regulär tetraedrische bei den Atomen C_1, C_2 an.

Nennen wir denjenigen Teil der bei der Dissoziation zu leistenden Arbeit, der die Änderung der Resonanzenergie nicht enthält, x (im vorigen Abschnitt 71 — ϵ kcal gesetzt), und den Gewinn an Resonanzenergie $y\beta$, so ist die Dissoziationsenergie:

$$D = x - y\beta.$$

Soweit x mit der Dissoziationsenergie einer gewöhnlichen Standard-C—C-Bindung identifiziert werden kann, stellt $y\beta$ die statische Bindungsbeanspruchung dar. Allerdings wird sich bei Änderung der Substituenten nicht nur y , sondern auch x ändern. Man wird erwarten, daß die letztere Änderung von der Zahl der aromatischen und aliphatischen Substituenten abhängt. Dabei kann sich aber auch noch ein Einfluß der Natur der aliphatischen Substituenten bemerkbar machen (z. B. je nachdem, ob etwa ein primäres, sekundäres oder tertiäres C-Atom an C₁ bzw. C₂ gebunden ist). Innerhalb einer Reihe, in der die Zahl und die Natur der aliphatischen Substituenten dieselbe ist, die aromatischen Substituenten aber variieren, wird man aber wohl x als nahe konstant und damit $y\beta$ innerhalb einer solchen Reihe als relatives Maß der Bindungsbeanspruchung ansehen dürfen.

$y\beta$ läßt sich für verschiedensubstituierte Äthane in derselben Weise berechnen wie beim Hexaphenyläthan. Man berechnet einmal die Resonanzenergie R' der $[p]_n$ -Elektronen in den gegeneinander abgeriegelten Substituenten; und zweitens die Resonanzenergie R in den bei ebener Anordnung nicht gegeneinander abgeriegelten Substituenten in den bei der Dissoziation entstehenden Radikalen. Letzterer Betrag setzt sich additiv aus den Beträgen R_1, R_2 für die beiden Radikale zusammen: $R = R_1 + R_2$. Die Differenz $R' - R = y\beta$ ist der Gewinn an Resonanzenergie.

Von einer Wiedergabe dieser nach dem Verfahren von III einfach auszuführenden, aber umfangreichen Rechnungen sehen wir ab und geben nur die Resultate an¹⁾.

In der folgenden Übersicht bedeutet (Ph) = Phenyl, (Diph) = Diphenyl, (Aliph) = Aliphatisch. $y\beta$ ist mit $\beta = 15$ kcal/Mol berechnet.

¹⁾ Die zur Berechnung notwendige Bestimmung der Elektronenzustände für die verschiedenen Radikale, die durch Auflösung eines Säkularproblems erhalten werden, hat fast ausschließlich Herr Erich Schmid, Stuttgart, ausgeführt, wofür ich ihm an dieser Stelle danken möchte. — Für das Diphenyl ergibt sich als Resonanzenergie — 16,383 β in geringer Abweichung von der weniger genauen Rechnung in III, aus der man — 16,42 β erhalten würde. — Das Diphenyl wurde aus den in III angeführten Gründen als eben angenommen.

Übersicht über die statischen Bindungsbeanspruchungen $\nu\beta$ in aromatisch und aromatisch-aliphatisch substituierten Äthanen.

	ν	Statische Bindungsbeanspruchung durch Resonanzenergie $\nu\beta$ in kcal/Mol
6 aromatische Substituenten:		
(Diph) ₃ C—C (Diph) ₃	3,718	55,77
(Diph) ₂ C—C (Diph) ₂ (Ph)	3,682	55,23
(Diph) C—C (Diph) (Ph) ₂	3,638	54,57
(Ph) ₃ C—C (Ph) ₃	3,588	53,82
5 aromatische Substituenten:		
(Diph) ₃ C—C (Diph) ₂ (Aliph)	3,210	48,15
(Ph) ₃ C—C (Ph) ₂ (Aliph)	3,094	46,41
4 aromatische Substituenten:		
(Diph) ₃ C—C (Diph) (Aliph) ₂	2,756	41,34
(Ph) ₃ C—C (Ph) (Aliph) ₂	2,514	37,71
(Diph) ₂ C—C (Diph) ₂ (Aliph)	2,702	40,53
(Ph) ₂ C—C (Ph) ₂ (Aliph)	2,600	39,00
3 aromatische Substituenten:		
(Diph) ₂ C—C (Diph) (Aliph)	2,248	33,72
(Ph) ₂ C—C (Ph) (Aliph)	2,020	30,30
(Diph) ₃ C—C (Aliph) ₃	1,859	27,89
(Ph) ₃ C—C (Aliph) ₃	1,794	26,91
2 aromatische Substituenten:		
(Diph) C—C (Diph) (Aliph) ₂	1,794	26,91
(Ph) C—C (Ph) (Aliph) ₃	1,440	21,60
(Diph) ₂ C—C (Aliph) ₃ (Aliph)	1,351	20,27
(Ph) ₂ C—C (Aliph) ₃ (Aliph)	1,300	19,50
1 aromatischer Substituent:		
(Diph) C—C (Aliph) ₃ (Aliph) ₂	0,897	13,46
(Ph) C—C (Aliph) ₃ (Aliph) ₂	0,720	10,08
Kein aromatischer Substituent:		
(Aliph) ₃ C—C (Aliph) ₃	0	0
C(Ph) ₄ → C(Ph) ₃ + Ph	1,794	26,91

Die Übersicht ist nach der Zahl der aromatischen Substituenten geordnet. Für gleiche Zahlen derselben sind nicht alle möglichen Verbindungen angegeben, sondern: Im Falle völlig aromatisch substituierter Äthane nur die symmetrischen; und in den Fällen teilweise aliphatisch substituierter Äthane nur diejenigen, bei denen die Substituenten entweder alle Diphenyle oder alle Phenyle sind. Die Werte von y liegen für die teilweise phenylierten und teilweise diphenylierten Äthane bei gleicher Anordnung der aliphatischen Substituenten jeweils zwischen den angegebenen Werten. Man sieht aus der Übersicht, wie bei gleicher Zahl der aliphatischen Substituenten Ersatz von Phenyl durch Diphenyl die Bindungsbeanspruchung $y\beta$ erhöht; und weiter, wie Ersatz aromatischer Substituenten durch aliphatische diese Bindungsbeanspruchung stark vermindert. Eine Abnahme dieser Bindungsbeanspruchung bedeutet (N. B. bei gleichem x) eine Zunahme der Dissoziationsenergie und damit (abgesehen von nicht energetischen Einflüssen) eine Verminderung der Dissoziationskonstanten.

So macht z. B. der Unterschied der Valenzbeanspruchung von 1,95 kcal, den wir für das Hexaphenyläthan und das Hexadiphenyläthan berechnen, nach der Formel

$$K = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$

den energetischen Faktor $e^{-\frac{Q}{RT}}$ für das Hexaphenyläthan rund 28 mal kleiner als für das Hexadiphenyläthan¹⁾ (für $T = 293^{\circ}$). Dieses sowie die schrittweise Abnahme des energetischen Faktors bei fortschreitendem Ersatz von Diphenyl durch Phenyl stimmt mit der von Schlenk gefundenen Reihenfolge für die „Dissoziationsfähigkeit“ dieser Verbindungen überein (vgl. S. 636). Da die Dissoziationskonstante und Dissoziationswärme bisher nur für das Hexaphenyläthan bekannt sind, läßt sich zur Zeit noch nicht entscheiden, wieweit die Unterschiede in der Dissoziationsfähigkeit auf Unterschiede in A oder in Q zurückzuführen sind. Auf die für A maßgebenden Einflüsse gehen wir im Hauptabschnitt III ein.

Der Ersatz eines aromatischen durch einen aliphatischen Substituenten bedingt eine viel größere Abnahme von $y\beta$ als der eines Diphenyls durch Phenyl. Nach Conant und Mitarbeitern existieren nun freie Radikale mit nur zwei aromatischen und einem aliphatischen Substituenten. Wir

¹⁾ Dabei haben wir die Differenz der Dissoziationsenergien mit der Differenz der Dissoziationswärmern in Lösung identifiziert.

Am Schlusse der Übersicht auf S. 652 ist noch die Bindungsbeanspruchung für die Dissoziation $C(Ph)_4 \rightarrow C(Ph)_3 + (Ph)$ aufgenommen, insbesondere im Hinblick auf die Schwierigkeit, welche sich aus der bisherigen sogenannten Theorie der Valenzbeanspruchung für die Erklärung der Stabilität des Tetraphenylmethans ergab¹⁾. Wir erhalten sie nur halb so groß wie für das Hexaphenyläthan. Dies liegt daran, daß jede der vier Bindungen am Zentralatom nur „einseitig beansprucht“ ist, in dem Sinne, daß bei der Dissoziation nur in dem einen entstehenden Radikal, dem Triphenylmethyl, Resonanzenergie der $[p]_h$ -Elektronen gewonnen wird. Beim Hexaphenyläthan ist die C_1-C_2 -Bindung „beiderseitig beansprucht“; es wird in beiden entstehenden Triphenylmethylen Resonanzenergie gewonnen.

Wir haben hier im Gegensatz zu dem von den Chemikern (Werner u. a.) entwickelten Begriff der „Valenzbeanspruchung“ den Begriff der „Bindungsbeanspruchung“ eingeführt und benutzt. Es läßt sich nämlich eine „Valenzbeanspruchung“ überhaupt nicht quantitativ definieren, da dieser Begriff implizite die Voraussetzung enthält, daß jedes Atom insgesamt einen festen Energiebetrag auf die von ihm ausgehenden Bindungen zu verteilen habe, wobei nur die Verteilung auf die verschiedenen Bindungen in verschiedenen Verbindungen verschieden sein könne. Da diese Voraussetzung nicht zutrifft, verliert der Begriff der Valenzbeanspruchung jeden Sinn²⁾. Dagegen ist die von uns eingeführte „Bindungsbeanspruchung“ (und zwar sowohl die statische wie die kinetische) eine prinzipiell meßbare Größe. Dabei ist die statische Bindungsbeanspruchung additiv nur in dem Sinne, daß sie sich additiv aus Beanspruchungsanteilen von beiden Seiten der Bindung her zusammensetzen läßt³⁾. Dagegen läßt sich die Beanspruchung von einer Seite her keineswegs additiv aus Beiträgen zusammensetzen, welche den einzelnen Substituenten zuzuschreiben wären. Bei den vollständig mit Phenylen und Diphenylen substituierten Äthanen ist dies allerdings, wie man sich auf Grund der in der Übersicht angegebenen Werte leicht überzeugt, mit gewisser Annäherung möglich. Eine theoretische

¹⁾ Siehe z. B. W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organ. Chem. II, S. 312. Leipzig 1931.

²⁾ Siehe hierüber die Ausführungen von W. Hückel, Probleme der organ. Chem. II, S. 312ff. Leipzig 1931.

³⁾ Dies gilt aber auch nur soweit, als nicht valenzmäßig bedingte, von uns nicht in Rechnung gesetzte Wechselwirkungen zwischen den beiden Molekülhälften vernachlässigt werden, und soweit die Lokalisierung der Einfachbindungen eine ausreichende Näherung ist.

Bedeutung kommt dem indes nicht zu. Bei den teilweise aliphatisch substituierten Äthanen ergibt der Versuch einer additiven Berechnung ganz grobe Abweichungen.

E. Bemerkungen über Radikale mit zweiwertigem Stickstoff. Wir beschränken uns auf eine qualitative Diskussion der Verhältnisse. Auch hier machen wir für die geringe Dissoziationsenergie aromatisch und ungesättigt substituierter Hydrazine verantwortlich, daß die (hier pyramidale) Anordnung der Bindungen am Stickstoffatom bei der Dissoziation in die ebene Anordnung übergeht, und daß bei diesem Übergang die vor der Dissoziation durch die N-Atome in ihrer Resonanzwechselwirkung der $[p]_h$ -Elektronen abgeriegelten Substituenten nach der Dissoziation beim Übergang in die ebene Anordnung mit ihren $[p]_h$ -Elektronen in Resonanzwechselwirkung treten können. Dies bedeutet einen Gewinn an Resonanzenergie, der den zur Trennung der N—N-Bindung notwendigen Energiebetrag zum großen Teil deckt.

Die drei Valenzen des N-Atoms mit pyramidaler Anordnung haben wir nach Hund als p -Valenzen aufzufassen, indem hier die $(2p) - (2s)$ -Aufspaltung größer als beim C-Atom ist und daher der $(2s)$ -Zustand an den Bindungen nur mit geringen Anteilen beteiligt ist. (Genau genommen dürfte also ein Übergangsfall zwischen p - und q -Valenzen im Sinne von Hund vorliegen.) Diese Valenzen geben Anlaß zu σ -Bindungen, deren Eigenfunktionen rotationssymmetrisch um die Bindungsrichtungen sind, und die daher mit den $[p]_h$ -Eigenfunktionen derjenigen C-Atome, welche an die N-Atome gebunden sind, nicht in Resonanzwechselwirkung treten können. Daher riegelt ein N-Atom zwei an dieses gebundene aromatische oder ungesättigte Substituenten gegeneinander ab.

Bei Trennung der N—N-Bindung und Übergang in die ebene Anordnung haben wir dann an jedem N-Atom zunächst zwei σ -Bindungen zu den benachbarten C-Atomen (bzw. N-Atomen bei den Tetrazenen); die Anordnung muß nach Hund gewinkelt sein. An diesen Bindungen ist der $[p]_h$ -Zustand des N-Atoms nicht beteiligt. Er kann aber mit den $[p]_h$ -Zuständen der aromatischen oder ungesättigten Substituenten in Resonanzwechselwirkung treten, wobei die Abriegelung aufgehoben ist.

Man wird erwarten, daß im allgemeinen der Gewinn an Resonanzenergie bei den vollständig aromatisch substituierten Hydrazinen geringer sein wird als bei den entsprechend vollständig substituierten Äthanen, weil die Herstellung der Resonanzwechselwirkung der $[p]_h$ -Elektronen zwischen zwei aromatischen Systemen einen geringeren Energiegewinn

ergibt als zwischen dreien. (Vgl. in der Übersicht S. 652 bei den Äthanen die Fälle mit je zwei und je drei aromatischen Substituenten an beiden C-Atomen.) Andererseits ist aber auch die N—N-Bindung lockerer als die C—C-Bindung.

Eine mehr in Einzelheiten gehende befriedigende theoretische Behandlung der Radikale mit „zweiwertigem Stickstoff“ dürfte viel schwieriger sein als die der Radikale mit „dreiwertigem Kohlenstoff“; u. a. deshalb, weil es sehr leicht sein kann, daß hier schon beim dreiwertigen N der Übergang von der pyramidalen in die ebene Anordnung (von p - zu q -Valenzen!) eine Rolle spielen kann.

III. Die absolute Lage des Dissoziationsgleichgewichts.

Im Bisherigen haben wir uns darauf beschränkt, die Dissoziationsenergien zu untersuchen. Diese sind aufzufassen als Dissoziationsenergien beim absoluten Nullpunkt. (Und zwar unter Vernachlässigung des Unterschiedes der Nullpunktenergien der Kernschwingungen des undissoziierten Moleküls und der Dissoziationsprodukte, der klein sein wird.)

Es handelt sich nun einmal um den Zusammenhang dieser Dissoziationsenergie mit der in Lösungen gemessenen Dissoziationswärme; und zweitens um die Frage, wodurch die absolute Lage der Gleichgewichte bestimmt wird.

Beide Fragen können, um dies vorwegzunehmen, wegen der Kompliziertheit der Verhältnisse kaum in wirklich befriedigender Weise quantitativ theoretisch beantwortet werden. Wenn wir trotzdem in diesem Abschnitt näher auf sie eingehen, so geschieht das vor allem, um zu zeigen, welche Einflüsse neben der Dissoziationswärme für die Lage des Gleichgewichtes maßgebend sind und in welchem Sinne sie wirken. Dies erscheint uns deshalb wichtig, weil aus dieser Diskussion hervorgeht, wie notwendig *quantitative* experimentelle Untersuchungen über die Dissoziationsgleichgewichte in Abhängigkeit von Temperatur und Lösungsmittel sind, um wirkliche Aufschlüsse über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Dissoziation zu erhalten.

Sämtliche Dissoziationsgleichgewichte werden in Lösung beobachtet. Für Radikale mit dreiwertigem C ist bisher nur im Falle des Hexaphenyläthans das Dissoziationsgleichgewicht in seiner Temperaturabhängigkeit und in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht (s. S. 635). Es ergibt sich hier nur eine geringe Abhängigkeit der Dissoziationswärme Q vom

Lösungsmittel. Bei den untersuchten Radikalen mit zweiwertigem Stickstoff, die komplizierter gebaut sind als das Hexaphenyläthan, ist indes (vgl. S. 637) ein erheblicher Einfluß des Lösungsmittels auf Q vorhanden. Beim Hexaphenyläthan und ähnlichen einfachen Verbindungen wird man wohl annehmen dürfen, daß sich die Dissoziationswärme in Lösung und im Gas nicht sehr unterscheiden wird, da sie sehr wenig vom Lösungsmittel abhängt, und auch die theoretisch für den Gaszustand abgeschätzte Dissoziationsenergie größenordnungsmäßig die beobachtete Dissoziationswärme liefert. (Letzterem ist allerdings kein sehr großes Gewicht beizulegen, da ja in unserer theoretischen Abschätzung die unbekannte Größe ε nicht theoretisch bestimmt werden konnte.) Aus der Annahme gleichen Q_s im Gas und in der Lösung folgt aber, wie wir sehen werden, keineswegs gleiche Dissoziationskonstante.

Wir behandeln zunächst das Gleichgewicht im Gas und diskutieren dann die in Lösung auftretenden Einflüsse nicht energetischer Natur¹⁾; d. h. Einflüsse, die sich nicht in einem Unterschied von Q in Gas und Lösung äußern und trotzdem die Lage des Gleichgewichts in der Lösung gegenüber der Lage im Gas ändern.

A. Das Dissoziationsgleichgewicht im Gaszustand. Nach der allgemeinen Statistik ist für genügend verdünnte (ideale) Gase die Gleichgewichtskonstante K_{Gas} des Dissoziationsgleichgewichts (3) \gtrsim (1) + (2) gegeben durch:

$$K_{\text{Gas}} = \frac{N_1 N_2}{N_3} \frac{1}{V} \frac{1000}{N} = \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_3} \frac{1000}{N} \text{ Mol/Liter}; \quad (5)$$

dabei sind N_1, N_2, N_3 die Anzahlen der im Volumen V ccm enthaltenen Moleküle der Molekülsorten 1, 2, 3; $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ die durch V dividierten sogenannten „Zustandssummen“ für ein Molekül der Sorten 1, 2, 3. Der Faktor $1000/N$ ist wegen der Einheit Mol/L hinzuzufügen ($N = 6,06 \cdot 10^{23}$ Loschmidtsche Zahl).

Die Zustandssummen berechnen sich für das in Frage kommende Temperaturgebiet, wo die Anregungsenergien der Elektronen und auch noch die Schwingungsquanten der Kernschwingungen groß, die Rotations-

¹⁾ Dieser Ausdruck ist natürlich nur cum grano salis zu nehmen! Er ist etwa in dem Sinne zu verstehen, wie man in der van der Waalschen Gleichung den „energetischen“ Einfluß der anziehenden Kräfte und den nicht energetischen Einfluß der „Raumversperrung“ unterscheidet. Diese Trennung ist natürlich nur eine Fiktion.

quanten klein gegen kT sind ($k = R/N = 1,372 \cdot 10^{-16}$ erg/grad die Boltzmannsche Konstante), zu¹⁾:

$$\sigma_\mu = 2e^{-\frac{\varepsilon_\mu}{kT}} \frac{(2\pi m_\mu kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \prod_{(i)} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h(\nu_\mu)_i}{kT}}} \cdot \frac{8\pi^2 \sqrt{8\pi^3 A_\mu B_\mu C_\mu}}{h^3 \tau_\mu} (kT)^{3/2}, \quad \mu = 1, 2, \quad (6a)$$

$$\sigma_3 = e^{-\frac{\varepsilon_3}{kT}} \frac{(2\pi m_3 kT)^{3/2}}{h^3} \prod_{(j)} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h(\nu_3)_j}{kT}}} \frac{8\pi^2 \sqrt{8\pi^3 A_3 B_3 C_3}}{h^3 \tau_3} (kT)^{3/2}. \quad (6b)$$

Dabei bedeuten jeweils für die Molekülsorten 1, 2, 3:

$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$: die inneren Energien einschließlich der Nullpunktsenergien der Kernschwingungen;

$m_1, m_2, m_3 = m_1 + m_2$: die Massen;

$(\nu_1)_i, (\nu_2)_i, (\nu_3)_j$: die Frequenzen der Eigenschwingungen der Kerne;

$A_1, B_1, C_1; A_2, B_2, C_2; A_3, B_3, C_3$: die Hauptträgheitsmomente;

τ_1, τ_2, τ_3 : die Symmetriezahlen; sie geben an, auf wieviel verschiedene Weisen das Molekül mit sich selbst zu Deckung gebracht werden kann;

ferner ist $h = 6,547 \cdot 10^{-27}$ erg · sec das Wirkungsquantum.

Der Faktor 2 in σ_1, σ_2 rührt vom Elektronenspin her, entsprechend der Tatsache, daß die Elektronenzahl in den Radikalen ungerade ist, und der höchste Elektronenzustand nur einfach, alle tieferen Zustände aber doppelt besetzt sind.

Für die Berechnung von K vernachlässigen wir den Unterschied der Schwingungsanteile, d. h. wir streichen in $\frac{\sigma_1 \cdot \sigma_2}{\sigma_3}$ die Produkte $\prod_{(i)}$ aus $\sigma_1 \sigma_2$ gegen das $\prod_{(j)}$ aus σ_3 . Das bedeutet, daß wir von einem Unterschied des Verlaufes der Schwingungsanteile der spezifischen Wärmen für das Molekül und die daraus entstehenden Radikale absehen. Der dadurch bedingte Fehler wird klein sein. Führen wir statt der Massen die Molekulargewichte ein, so erhalten wir (unter Zusammenziehung der Faktoren) nach (5), (6a), (6b):

$$K_{\text{Gas}} = \frac{1000}{N^{5/2}} \frac{2^8 \pi^5 k^3}{h^6} e^{-\frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3)}{kT}} \left(\frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{A_1 B_1 C_1 A_2 B_2 C_2}{A_3 B_3 C_3}} \frac{\tau_3}{\tau_1 \tau_2} T^3 \text{ Mol/Liter}$$

¹⁾ Siehe z. B. R. H. Fowler, Statistical mechanics (Cambridge 1929); oder deutsche Ausgabe, Leipzig 1932.

dabei ist zahlenmäßig:

$$\frac{1000}{N^{5/2}} \frac{2^3 \pi^5 h^3}{h^6} = 8,98 \cdot 10^{57}.$$

Neben der Dissoziationsenergie $D = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_0)$ beim absoluten Nullpunkt und neben universellen Faktoren gehen also, herrührend von der Translationsbewegung die Molekulargewichte (Massen), herrührend von der Rotationsbewegung die Trägheitsmomente, und schließlich noch die Symmetriezahlen als für K bestimmend ein.

Wir wollen abschätzen, wie sich der Unterschied dieser genannten Größen neben demjenigen der Dissoziationsenergie beim Vergleich des Hexaphenyläthans mit dem Hexadiphenyläthan auf K_{Gas} auswirkt; d. h. wir untersuchen die Verhältnisse der einzelnen für K_{Gas} maßgebenden Faktoren. Dazu nehmen wir als Unterschied der Dissoziationsenergien den theoretisch gefundenen Wert 1,95 kcal/Mol an. Wir benötigen die Molekulargewichte und Trägheitsmomente. In beiden Fällen ist:

$$M_1 = M_2 \equiv M, \quad \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} = \frac{M}{2},$$

$$A_1 = A_2 \equiv A, \quad B_1 = B_2 = C_1 = C_2 = \frac{1}{2} A, \quad B_3 = C_3 \neq A_3,$$

$$\sqrt{\frac{A_1 B_1 C_1 A_2 B_2 C_2}{A_3 B_3 C_3}} = \frac{1}{4} \frac{A^3}{B_3 \sqrt{A_3}}.$$

Wir bezeichnen die Größen für Triphenylmethyl, Hexaphenyläthan durch einen, die Größen für Tridiphenylmethyl, Hexadiphenyläthan durch zwei Striche.

Dann erhalten wir mit¹⁾

$$D' - D'' = 1,95 \text{ kcal/Mol,}$$

$$M' = 243,12,$$

$$M'' = 461,22,$$

$$A' = 39 \cdot 10^{-38}, \quad A_3' = 62,7 \cdot 10^{-38}, \quad B_3' = 61,2 \cdot 10^{-38},$$

$$A'' = 236 \cdot 10^{-38}, \quad A_3'' = 388,5 \cdot 10^{-38}, \quad B_3'' = 304,3 \cdot 10^{-38},$$

¹⁾ Die Trägheitsmomente wurden unter folgenden Annahmen berechnet, die genügen dürften, da es uns nur auf eine Abschätzung ankommt: Alle C—C-Abstände betragen 1,4 Å, alle C—H-Abstände 1,1 Å. Die Valenzen am vierwertigen C-Atom haben die normalen Tetraederwinkel 109° 28'. Alle anderen Valenzwinkel betragen 120°. Beim Hexaphenyläthan und Hexadiphenyläthan enthalten alle Phenyle bzw. Diphenyle C₁—C₂ in ihrer Ebene. Ob die an den C₁, C₂-Atomen gebundenen Substituenten paarweise in einer Ebene liegen oder auf Lücke stehen, ist für die Trägheitsmomente gleichgültig.

für $T = 293^{\circ}$:

$$\left. \begin{aligned} e^{-\frac{D''-D'}{kT}} &= 28,3 \\ \left(\frac{M''}{M'}\right)^{3/2} &= 2,61 \\ A''^3 & \\ \frac{B_3'' \sqrt{A_3''}}{A_3'^3} &= 17,75 \\ B_3' \sqrt{A_3'} & \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Produkt 1310.} \\ \text{Produkt 46,3} \end{array}$$

Die Symmetriezahlen dürften in beiden Fällen dieselben sein.

Der Einfluß der Massen und Trägheitsmomente macht also hier mehr aus als der Unterschied der Dissoziationsenergien und ist durchaus nicht zu vernachlässigen. Beide Einflüsse wirken in demselben Sinne. Der Unterschied in D erhöht K für das Hexadiphenyläthan um den Faktor 28,3, verglichen mit dem Hexaphenyläthan. Der Unterschied in den Massen und Trägheitsmomenten erhöht K um den Faktor 46,3. Das Produkt beider Faktoren gibt den Faktor 1310 für die insgesamt zu erwartende Erhöhung.

Wir fragen nun nach der absoluten Lage des Gleichgewichts und behandeln dabei den Fall des Hexaphenyläthans. Schreiben wir

$$K_{\text{Gas}} = A e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad K_{\text{Gas}} = B T^3 e^{-\frac{D}{RT}},$$

wo D die Dissoziationsenergie beim absoluten Nullpunkt und Q die Dissoziationswärme bei der Temperatur T ist, so gilt, wenn A über einen kleinen Temperaturbereich als konstant angesehen wird: $D = Q - 3RT$, da Q auf Grund der Formel

$$\frac{d[\log \text{nat } K_{\text{Gas}}]}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{Q}{R}$$

bestimmt wird. Identifizieren wir Q_{Gas} mit $Q_{\text{Lösung}}$, so erhalten wir also bei $T = 293$, wenn wir Q zu 11 kcal annehmen:

$$D = 11000 - 1740 = 9260 \text{ cal.}$$

Setzen wir die Symmetriezahlen $\tau_1 = \tau_2 = 6$, $\tau_3 = 3$, so wird hiermit und mit den angegebenen Werten für die Molekulargewichte und Trägheitsmomente nach (7):

$$K_{\text{Gas}} \approx 10^5 \text{ Mol/Liter.} \quad (8)$$

B. Das Dissoziationsgleichgewicht in Lösung. Die erhaltene Größenordnung für die Dissoziationskonstante im Gas ist sehr hoch. Die in Lösung gemessenen Werte variieren demgegenüber zwischen den Grenzen

$$K_{\text{Lösung}} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ bis } 19,2 \cdot 10^{-4}.$$

Größenordnungsmäßig ist etwa

$$K_{\text{Lösung}} \cong 5 \cdot 10^{-4},$$

also nach (8) das Verhältnis

$$\frac{K_{\text{Lösung}}}{K_{\text{Gas}}} \cong 5 \cdot 10^{-9}. \quad (9)$$

Es fragt sich, durch welche Umstände es bedingt sein kann, daß die Größenordnung der Dissoziationskonstante in Lösung so viel kleiner ist als die für das Gas mit der für die Lösung gemessenen Dissoziationswärme theoretisch abgeschätzte.

Eine Ursache hierfür könnte sein, daß im Lösungsmittel die Rotation der Moleküle behindert ist. Es ist aber kaum anzunehmen, daß dies von so großem Einfluß auf K sein sollte. Dagegen läßt sich ein anderer Einfluß des Lösungsmittels angeben, der bei gleichem Q in Gas und in Lösung sehr stark im Sinne einer Verkleinerung von $K_{\text{Lösung}}$ gegen K_{Gas} wirken muß. Dieser Einfluß beruht darauf, daß bei der Dissoziation das Phasenvolumen der Lösungsmittelmoleküle geändert, und zwar vermindert wird. In der Lösung ist ein Teil des Volumens durch die gelösten Bestandteile eingenommen, d. h. den Molekülen des Lösungsmittels unzugänglich. Bei der Dissoziation eines Moleküls 3 in 1 und 2 wird dieses versperrte Volumen geändert, und zwar vergrößert. (Sind, wie hier, die Moleküle des Gelösten groß gegen die des Lösungsmittels, so kann diese Vermehrung etwa gleichgesetzt werden dem Produkt aus der „Oberflächenvergrößerung“ der Moleküle 1 und 2 gegenüber der „Oberfläche“ des Moleküls 3 und dem „Molekülradius“ des Lösungsmittels.) Durch diese bei der Dissoziation eintretende Vermehrung des den Lösungsmittelmolekülen versperrten Raumes wird der dissoziierte Zustand statistisch benachteiligt. Maßgebend ist, wie die statistische Untersuchung zeigt, das Verhältnis der mit der Dissoziation eines Moleküls verknüpften Änderung Δv des den Lösungsmittelmolekülen versperrten Volumens zum „freien“ Volumen v_f eines Lösungsmittelmoleküls im reinen Lösungsmittel. (Letzteres wäre im Sinne der van der Waalsschen Gleichung, bezogen auf ein Mol $v_f = v - b$ (v Molvolumen, b van der Waalsches b); doch machen wir von diesem speziellen Ansatz für das freie Volumen keinen Gebrauch). Nennen wir v_1, v_2, v_3 die Volumina, welche je ein Molekül der Sorten 1, 2, 3 den Lösungsmittelmolekülen versperren, also

$$\Delta v = v_1 + v_2 - v_3, \quad (10)$$

so ergibt die Statistik, daß der Einfluß des Phasenvolumens der Lösungsmittelmoleküle, welches bei der Dissoziation durch die Vermehrung des

versperrten Raumes verkleinert wird, eine Verminderung der Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{Lösung}}$ gegenüber K_{Gas} bedingt, die gegeben ist durch:

$$K_{\text{Lösung}} = K_{\text{Gas}} e^{-\frac{2v}{v_f}} = K_{\text{Gas}} e^{-\frac{(v_1 + v_2 - v_3)}{v_f}} \quad (11)$$

Die statistische Ableitung hierfür geben wir im Anhang. Ihr liegen folgende Voraussetzungen zugrunde: Die Moleküle des Gelösten sind groß gegen diejenigen des Lösungsmittels. Diese Voraussetzung ist bei den Verbindungen, um die es sich hier handelt, in der Regel erfüllt. Ferner: Die Konzentration der Lösung ist genügend klein, so daß die gegenseitige Raumversperrung der Moleküle des Gelösten vernachlässigt werden kann. Wäre letztere Voraussetzung nicht erfüllt, so würden Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz auftreten, die Lösung wäre nicht mehr „ideal“. In einem Konzentrationsbereich, in dem experimentell die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes festgestellt ist, ist also auch die Voraussetzung genügender Verdünnung erfüllt.

Soll die gesamte Abweichung zwischen der theoretisch abgeschätzten Größenordnung $K_{\text{Gas}} = 10^5$ und der experimentell bestimmten Größenordnung $K_{\text{Lösung}} = 5 \cdot 10^{-4}$ durch den hier besprochenen Effekt erklärt werden, so muß nach (9) und (11) sein ($v_2 = v_1$):

$$e^{-\frac{(2v_1 - v_3)}{v_f}} \simeq 5 \cdot 10^{-9},$$

woraus

$$\frac{2v_1 - v_3}{v_f} \simeq 19. \quad (12)$$

Daß diese Größenordnung nicht unvernünftig ist, zeigen wir in folgender Weise. Wir schätzen $2v_1 - v_3$ aus den Dimensionen der in Frage kommenden Moleküle ab, und sehen zu, welchen Wert wir dem „freien“ Volumen v_f geben müssen, damit das Verhältnis $(2v_1 - v_3)/v_f$ den Wert 19 ergibt. Wir werden finden, daß wir v_f einen Wert geben müssen, welcher der Größenordnung nach gleich dem wahren Volumen eines Lösungsmittelmoleküls ist, wie man es erwarten muß. Man wird daraus schließen dürfen, daß der Unterschied in der Größenordnung zwischen dem berechneten K_{Gas} und dem beobachteten $K_{\text{Lösung}}$ in der Tat in der Hauptsache dem hier besprochenen Effekt zuzuschreiben ist.

Zur Durchführung der Abschätzung verfahren wir in folgender Weise. Um zunächst $2v_1$ abzuschätzen, sehen wir das Triphenylmethyl als eine kreisförmige Scheibe vom Radius $5,8 \text{ \AA}$ und der Dicke 3 \AA an. Sind a die Abstände benachbarter C-Atome und b die CH-Abstände, so haben nämlich die äußersten H-Atome vom Mittelpunkt des Radikals den Abstand

$3a + b$. Mit $a = 1,4 \text{ \AA}$, $b = 1,1 \text{ \AA}$ wird dies $5,3 \text{ \AA}$. Zählen wir hierzu als Radius des H-Atoms $0,5 \text{ \AA}$, so ergibt sich als Radius der Scheibe $5,8 \text{ \AA}$. Die Dicke setzen wir gleich dem Durchmesser eines C-Atoms, den wir zu 3 \AA annehmen. Nehmen wir als Radius eines Moleküls des Lösungsmittels 2 \AA an, so erhalten wir als von zwei Triphenylmethylen versperrtes Volumen

$$2v_1 = 2\pi \{(5,8 + 2)^2 \cdot (3 + 2 \cdot 2)\} \cdot 10^{-24} = 2680 \cdot 10^{-24} \text{ ccm.}$$

In ähnlicher Weise schätzen wir das von einem Hexaphenyläthan versperrte Volumen v_3 . Dazu sehen wir das Molekül als ein Rotationsellipsoid an mit den Halbachsen:

$$\begin{aligned} R_1 &= (3,5a + b + 0,5) \text{ \AA}, \\ R_2 &= R_3 = (3a + b + 0,5) \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Das versperrte Volumen wird dann

$$v_3 = (R_1 + 2)(R_2 + 2)^2 \frac{4\pi}{3} \text{ \AA}^3 = 2160 \cdot 10^{-24} \text{ ccm.}$$

Mithin

$$\Delta v = 2v_1 - v_3 = 520 \cdot 10^{-24} \text{ ccm.}$$

Aus (12) folgt dann v_f zu:

$$v_f = \frac{520}{19} 10^{-24} = 27,4 \cdot 10^{-24} \text{ ccm.}$$

Das ist von der Größenordnung des wahren Volumens eines Moleküls des Lösungsmittels. Dieses ist bei einem Radius von 2 \AA :

$$33,5 \cdot 10^{-24} \text{ ccm.}$$

Die Abschätzung ist natürlich ganz roh und soll nur zeigen, daß der Einfluß des Phasenvolumens des Lösungsmittels imstande ist, größenordnungsmäßig die Zurückdrängung der Dissoziation im Lösungsmittel gegenüber der für das Gas berechneten zu erklären. Selbstverständlich können aber neben diesem Einfluß noch andere Einflüsse vorhanden sein, insbesondere bei Radikalen mit komplizierteren Substituenten spezifische Wechselwirkungskräfte zwischen Lösungsmittel und Gelöstem, die sich dann auch in der Dissoziationswärme äußern.

Vergleicht man verschiedene Radikale (z. B. das Triphenylmethyl und Tridiphenylmethyl), so kann neben den für das Gasgleichgewicht diskutierten Umständen (Massen, Trägheitsmomente) in der Lösung auch ein Unterschied im Einfluß der Raumversperrung für den Unterschied im nicht energetischen Faktor von $K_{\text{Lösung}}$ erheblich ins Gewicht fallen. Er kann z. B. für das Hexaphenyläthan und Hexadiphenyläthan so wirken, daß sein Einfluß auf $K_{\text{Lösung}}$ den im vorigen Abschnitt besprochenen Einflüssen des Unterschiedes der Dissoziationsenergie, der Massen und Trägheits-

momente entgegen wirkt, d. h. im Sinne einer Verminderung von $K_{\text{Lösung}}$ für das Hexadiphenyl- gegenüber dem Hexaphenyläthan.

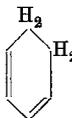
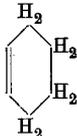
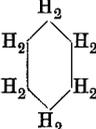
Man sieht also, wie kompliziert schon unter Berücksichtigung nur der allergrößten physikalischen Effekte die Einflüsse sind, welche die Lage des Dissoziationsgleichgewichtes in Lösung bestimmen.

Anhang.

A. Bestimmung des Resonanzintegrals β für die $[p]_h$ -Elektronen aus den Hydrierungswärmen des Benzols. Wir setzen, ohne Rücksicht auf die Resonanzwechselwirkung der $[p]_h$ -Elektronen, die Energieinhalte:

1. einer CH-Gruppe angrenzend an zwei CH-Gruppen: a ,
2. einer CH-Gruppe, angrenzend an eine CH- und an eine CH_2 -Gruppe: a' ,
3. einer CH_2 -Gruppe, angrenzend an zwei CH_2 -Gruppen: b ,
4. einer CH_2 -Gruppe, angrenzend an eine CH- und an eine CH_2 -Gruppe: b' ,
5. eines H_2 -Moleküls: c .

Dann erhalten wir als Energieinhalte des Benzols und seiner Hydrierungsprodukte unter Berücksichtigung der in I als Vielfaches von β bestimmten Resonanzwechselwirkungsenergien der $[p]_h$ -Elektronen:

	Verbindung	Energieinhalt
A	 Benzol	$6a - 8\beta$
B	 1, 2-Dihydrobenzol	$2(a' + b') + 2a - 4,47\beta$
C	 1, 2, 3, 4-Tetrahydrobenzol	$2(a' + b') + 2b - 2\beta$
D	 Cyclohexan	$6b$

(Das 1, 4-Dihydrobenzol ist nicht mit aufgeführt, da die Hydrierungswärme vom Benzol zu 1, 4-Dihydrobenzol, ebenso wie die des 1, 4-Dihydrobenzols zu den höheren Hydrobenzolen, und auch die Umwandlungswärme zum 1, 2-Dihydrobenzol wegen der Instabilität des 1, 4-Dihydrobenzols unbekannt ist.)

Aus den gemessenen Hydrierungswärmen¹⁾:

$$(A + H_2) - B = 4,5 \text{ kcal/Mol,}$$

$$(B + H_2) - C = 18,5 \quad ,, \quad ,$$

$$(C + H_2) - D = 23,5 \quad ,, \quad .$$

folgen auf Grund unseres Ansatzes für die Energieinhalte von A, B, C, D und von H₂ die Gleichungen:

$$\text{I. } 4a - 2(a' + b') + c - 3,53\beta = 4,5 \text{ kcal/Mol,}$$

$$\text{II. } 2a - 2b \quad + c - 2,47\beta = 18,5 \quad ,, \quad ,$$

$$\text{III. } 2(a' + b') - 4b + c - 2\beta = 23,5 \quad ,, \quad .$$

Hieraus läßt sich β berechnen. Man subtrahiere II von I und III von II; man erhält:

$$2(a + b) - 2(a' + b') - 1,06\beta = -14 \text{ kcal/Mol,}$$

$$2(a + b) - 2(a' + b') - 0,47\beta = -5 \quad ,, \quad .$$

Auflösung nach β ergibt:

$$\beta = 15,25 \text{ kcal/Mol.}$$

Wir rechnen durchweg mit dem runden Wert

$$\beta = 15 \text{ kcal/Mol.}$$

B. Statistische Behandlung des Einflusses der Raumversperrung auf das Dissoziationsgleichgewicht in Lösung. Zur Berechnung des Dissoziationsgleichgewichtes ist es notwendig, die gesamte „Zustandssumme“ Z der Lösung als Funktion der Molzahlen, der Temperatur und des Volumens zu kennen. Sie bestimmt sich aus den Eigenschaften der in der Lösung enthaltenen Moleküle. Ist Z bekannt, so berechnet sich die freie Energie F :

$$F = -kT \log Z, \quad (\text{A } 1)$$

und das Gleichgewicht daraus, daß die Variation von F bei konstantem T und konstantem Volumen V verschwindet:

$$(\delta F)_{V,T} = 0. \quad (\text{A } 2)$$

¹⁾ W. A. Roth, Liebigs Ann. 407, 145, 1915.

Haben wir zunächst das *reine Lösungsmittel* im Volumen V , so läßt sich dessen Zustandssumme Z_0 schreiben, wenn man die Moleküle als starre Gebilde ansieht, die nicht ineinander eindringen können:

$$Z_0 = \frac{\sigma_0^{N_0} (V - v_0 N_0)^{N_0}}{N_0!}.$$

Hierbei ist N_0 die Zahl der Moleküle im Volumen V , σ_0 die auf ein einzelnes Molekül bezogene Zustandssumme ohne den Volumenfaktor; in σ_0 gehen u. a. die anziehenden Kräfte zwischen den Molekülen ein. $v_0 N_0$ ist das Volumen, welches im Mittel einem Molekül durch alle anderen versperrt wird, v_0 also das Volumen, das im Mittel ein Molekül einem anderen versperrt. $V/N_0 - v_0 = v - v_0 = v_f$ ist das im Mittel auf ein Molekül entfallende „freie“ Volumen. [Im Sinne der van der Waals'schen Gleichung ist v_0 (auf ein Mol bezogen) die van der Waals'sche Konstante b .]

Haben wir eine Lösung, in welcher im Volumen V N_0 -Moleküle des Lösungsmittels und N_1, N_2, N_3 -Moleküle der nach

$$(3) \rightleftharpoons (1) + (2)$$

dissoziierenden Molekülsorten 1, 2, 3 vorhanden sind, so wird einem Molekül des Lösungsmittels nicht mehr der Raum $V - v_0 N_0$ zur Verfügung stehen, sondern weniger, da ein Teil des Gesamtvolumens durch die gelösten Moleküle versperrt ist. Wir nehmen an, daß die Moleküle des Gelösten groß gegen die des Lösungsmittels sind, und ferner, daß ihre Konzentration klein ist. Dann können wir das einem Molekül des Lösungsmittels im Mittel zugängliche Volumen unabhängig von den Ortskoordinaten der Moleküle des Gelösten setzen:

$$V - v_0 N_0 - v_1 N_1 - v_2 N_2 - v_3 N_3,$$

wenn je ein Molekül der Sorten 1, 2, 3 den Molekülen des Lösungsmittels die Räume v_1, v_2, v_3 unzugänglich macht. Als gesamte Zustandssumme erhalten wir, da die Moleküle des Gelösten alle Lagen einnehmen können (von ihrer gegenseitigen Raumversperrung kann für genügend verdünnte Lösungen abgesehen werden; nur dann ist die Lösung ideal und es gilt das einfache Massenwirkungsgesetz):

$$Z = \frac{\sigma_0^{N_0} \sigma_1^{N_1} \sigma_2^{N_2} \sigma_3^{N_3}}{N_0! N_1! N_2! N_3!} (V - v_0 N_0 - v_1 N_1 - v_2 N_2 - v_3 N_3)^{N_0} V^{N_1} V^{N_2} V^{N_3}. \quad (\text{A } 3)$$

Dabei sind $\sigma_1 V, \sigma_2 V, \sigma_3 V$ die auf ein einzelnes Molekül der Sorten 1, 2, 3 bezogenen Zustandssummen. $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ enthalten u. a. die nicht durch die Raumversperrung erfaßten Kräfte zwischen Lösungsmittel und Gelöstem.

Die freie Energie der Lösung wird nach (A 3), (A 1) unter Benutzung der Stirlingschen Formel

$$\log P! = P \log P - P \quad (\text{für große } P):$$

$$F = -kT \log Z = -kT \left\{ N_0 \left[\log \sigma_0 + \log \left(V - v_0 N_0 - \sum_{i=1}^3 v_i N_i \right) - \log N_0 + 1 \right] + \sum_{i=1}^3 N_i [\log \sigma_i + \log V - \log N_i + 1] \right\}.$$

Aus der Gleichgewichtsbedingung (A 2) ergibt sich, wenn $\sum_{i=1}^3 v_i N_i$ gegen $V - v_0 N_0$ vernachlässigt wird (nur dann ergibt sich das einfache Massenwirkungsgesetz) für die Variation $\delta N_1 = \delta N_2 = -\delta N_3$:

$$\begin{aligned} \log K &= \log \left(\frac{N_1 N_2}{N_3} \frac{1}{V} \right) = -\frac{N_0 (v_1 + v_2 - v_3)}{V - v_0 N_0} \log \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_3} \\ &= -\frac{(v_1 + v_2 - v_3)}{v_f} \log \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_3}, \end{aligned}$$

oder

$$K = \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_3} e^{-\frac{(v_1 + v_2 - v_3)}{v_f}},$$

Wenn die Schwingungen und Rotationen der Moleküle des Gelösten durch das Lösungsmittel nicht wesentlich beeinflusst werden, und die Dissoziationswärme im Gas und in der Lösung dieselbe ist, so ist $\sigma_1 \sigma_2 / \sigma_3$ nahe gleich dem entsprechenden Ausdruck im Gaszustand. Dann aber wird:

$$K_{\text{Lösung}} = K_{\text{Gas}} e^{-\frac{(v_1 + v_2 - v_3)}{v_f}},$$

und dies ist das im Text benutzte Resultat.

Herrn Prof. K. Ziegler, sowie meinem Bruder W. Hückel bin ich für wertvolle Diskussionen und Hinweise zu Dank verpflichtet.

Stuttgart, Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule.