

aus dessen wäßriger Lösung er mit Natriumacetat unverändert wieder ausfällt. Oxydationsmittel wie Brom und Wasserstoffsuperoxyd (30-proz.) greifen Xanthopterin leicht an. Die Farbe verschwindet dabei. Durch Zinkstaub in alkalischer oder saurer Lösung wird es zu einer Leukoverbindung reduziert, die auf Zusatz von Essigsäure oder Natriumacetat in farblosen Flocken ausfällt.

**399. F. Schuster: Studien zur Zustandstheorie der Materie. II. 1): Binnendruck, Kovolumen und Assoziation.**

(Eingegangen am 19. August 1925.)

Die Molekularkonstitution eines Stoffes, worunter wir das für einen wohldefinierten Zustand sich einstellende Gleichgewicht zwischen einfachen Molekülen und eventuell vorhandenen Polymeren verstehen können, beansprucht schon seit langem und oft das wissenschaftliche Interesse. Zwischen den verschiedenen Eigenschaften, welche davon in unverkennbarer Weise abhängen, läßt sich die eine leicht bestimmen, eine direkte Beziehung zur Molekularkonstitution konnte aber nicht oder noch nicht gefunden werden; die andere hingegen entzieht sich einer einfachen, direkten Ermittlung, gestattet dafür die Berechnung des Assoziationsgrades, welcher ein Ausdruck für die Konstitution ist. Mit Hilfe einfacher Relationen, welche diese beiden Eigenschaften verbinden, sind wir in der Lage, das gewünschte Endziel zu erreichen.

Der Binnendruck einer Flüssigkeit stellt eine solche Eigenschaft der ersterwähnten Art dar; das molekulare Kovolumen gehört zur zweiten Gruppe.

Aus der Zustandsgleichung von van der Waals folgt für den Binnendruck bei Temperaturen, wo der Dampfdruck ihm gegenüber vernachlässigt werden kann — im allgemeinen also bis zum Siedepunkt unter normalem Druck —

$$B = (RT):(v-b).$$

Wählt man die Siedetemperaturen als Vergleichstemperaturen für verschiedene Substanzen (korrespondierende Zustände), so wird

$$B_s = (RT_s):(v_s - b_s),$$

$$v_s - b_s = (RT_s):B_s \dots\dots\dots (1)$$

Wir wollen den Druck in Atmosphären zählen, Volumina in Litern; dann ist  $v$  das Volumen in Litern pro 1 Mol. Substanz,  $R$  wird  $82.083.10.10^{-3}$  Lit.-Atm.

Aus (1) folgt weiter

$$b_s = v_s - (RT_s):B_s \dots\dots\dots (2)$$

Die van-der-Waals'sche Größe  $b$  für den Siedepunkt ( $= b_s$ ) ist eine Funktion derselben Größe für den kritischen Punkt ( $= b_k$ ). Letztere bestimmt sich aus den kritischen Daten zu

$$b_k = (RT_k):(8 p_k) \dots\dots\dots (3)$$

Von Interesse für unsere Betrachtungen ist nun nicht nur die Kenntnis des molekularen Kovolumens  $v_s - b_s$  und der Konstante  $b_s$ , sondern auch die der Quotienten  $b_s:b_k$  und  $(v_s - b_s):b_s$ . Wir bringen in Tabelle 1 für eine

1) I. Mitteilung: Z. a. Ch. 146, 299 [1925].

Anzahl von Elementen, anorganischen und organischen Verbindungen diese vier Bestimmungsgrößen, berechnet mit Hilfe der Formeln (1) bis (3). Die notwendigen  $B_s$ -Werte entnehmen wir einer früheren Mitteilung<sup>2)</sup>, die  $v_s$ -Werte einer Arbeit Waldens<sup>3)</sup>, alle übrigen notwendigen Zahlen einem Werk van Laars<sup>4)</sup>. Der Binnendruck des Methylchlorids wurde neu berechnet<sup>5)</sup> und zu 2114 Atm. gefunden; auch bei allen übrigen notwendigen Berechnungen wurde der korrigierte kritische Druck benützt.

Die Quotienten  $b_s : b_k$  und  $(v_s - b_s) : b_s$  verhalten sich bei den Elementen sehr unregelmäßig, konzentrieren sich bei den anorganischen Verbindungen bereits mehr um einen Mittelwert und weisen bei den als normal anzusprechenden organischen Verbindungen deutliche Konstanz auf. Diese Beobachtungen kann man bei ähnlichen Berechnungen oft machen. Wesentlich für die Richtigkeit der Zahlenwerte ist die Fehlerfreiheit des kritischen Druckes. Während sich Methylchlorid bei Annahme von  $p_k = 65.9$  Atm. vorzüglich den Mittelwerten anpaßt, zeigen sich bei Verwendung von  $p_k = 73$  Atm. (früherer Wert) verhältnismäßig starke Abweichungen.

Zur Bildung der Mittelwerte wurden die mit einem Sternchen versehenen organischen Verbindungen herangezogen, die wir auf Grund ihres Verhaltens allgemein als nichtassoziiert annehmen. Die assoziierten Verbindungen weisen Werte auf, die unter dem Mittelwert liegen. Dies ist im Einklang mit den sonstigen diesbezüglichen Erfahrungen und Vorstellungen; assoziierte Flüssigkeiten besitzen kleine Kovolumina usw.

Für sich normal verhaltende Stoffe können wir  $b_s$  aus  $b_k$  nach der Gleichung

$$b_s = 0.64 b_k \dots\dots\dots (4)$$

berechnen. Weiterhin folgt für das molekulare Kovolumen

$$v_s - b_s = 0.23 b_s,$$

was mit (4) vereinigt

$$v_s - b_s = 0.23 \cdot 0.64 b_k, \\ v_s - b_s = 0.147 b_k \dots\dots\dots (5)$$

liefert.

Traube<sup>6)</sup> berechnet aus dem molekularen Kovolumen den Assoziationsfaktor, indem er es bei normalen Flüssigkeiten für eine bestimmte Celsius-temperatur als konstant annimmt (= A). Für eine Doppelmolekel ergibt sich  $v - b = A/2$ . Findet man nun einen Wert y, der zwischen  $A/2$  und A liegt, so ist der Assoziationsfaktor

$$x = 1 + (A - y) : A/2 \dots\dots\dots (6).$$

Wir wenden diese Methode etwas modifiziert auf die Siedetemperaturen an. Den der Größe A entsprechenden Normalwert rechnen wir nach (5); er stellt also keine allgemeine Konstante dar, sondern wechselt von Substanz zu Substanz. Aus (1) berechnen wir das dem y entsprechende Kovolumen (vergl. Tabelle 1). Finden wir einen Wert, der größer oder gleich ist dem nach (5) ermittelten, so betrachten wir den betreffenden Stoff als monomer, der Assoziationsfaktor ist gleich 1. Finden wir einen kleineren Wert, dann berechnen wir den Assoziationsfaktor nach (6). Dabei müssen wir auf etwas

<sup>2)</sup> Z. a. Ch. 146, 299 [1925].    <sup>3)</sup> Ph. Ch. 66, 385 [1909].

<sup>4)</sup> Die Zustandsgleichung. Leipzig 1924.

<sup>5)</sup> vergl. die Anmerkung S. 361 in dem zitierten Werk van Laars.

<sup>6)</sup> B. 30, 265 [1897].

Tabelle 1.

	$(v_g - b_g) \cdot 10^4$	$b_n \cdot 10^4$	$b_n : b_k$	$(v_g - b_g) : b_n$
H <sub>2</sub>	88	201	0.76	0.44
Ar	83	300	0.93	0.28
Kr	81	299	0.75	0.27
Cl <sub>2</sub>	90	380	0.77	0.24
O <sub>2</sub>	60	220	0.69	0.27
N <sub>2</sub>	76	273	0.71	0.28
Hg	29	138	0.88	0.21
HBr	74	300	0.68	0.25
HJ	91	366	0.68	0.25
H <sub>2</sub> O	30	159	0.52	0.19
H <sub>2</sub> S	68	285	0.66	0.24
NH <sub>3</sub>	44	208	0.56	0.21
SbCl <sub>3</sub>	185	822	0.61	0.23
SbBr <sub>3</sub>	226	942	0.57	0.24
SiCl <sub>4</sub>	229	979	0.69	0.23
SnCl <sub>4</sub>	251	1060	0.65	0.24
SO <sub>2</sub>	79	360	0.63	0.22
N <sub>2</sub> O	68	290	0.66	0.23
CO	76	277	0.72	0.28
CS <sub>2</sub>	120	503	0.65	0.24
CH <sub>4</sub>	92	316	0.74	0.29
*C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	231	948	0.65	0.24
*C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	269	1129	0.64	0.24
*C <sub>6</sub> H <sub>16</sub>	308	1317	0.64	0.23
*C <sub>6</sub> H <sub>18</sub>	348	1515	0.64	0.23
*C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	228	940	0.66	0.24
*C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	184	775	0.64	0.24
*C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> · CH <sub>3</sub>	225	956	0.65	0.24
*m-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	264	1133	0.64	0.23
*C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	272	1208	0.62	0.23
*CH <sub>3</sub> Cl	97	412	0.64	0.24
*CCl <sub>4</sub>	203	834	0.66	0.24
*CHCl <sub>3</sub>	160	686	0.67	0.23
*C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	132	580	0.67	0.23
CH <sub>3</sub> · CHCl <sub>2</sub>	168	722	0.73	0.23
*C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	193	826	0.64	0.23
*C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	216	927	0.64	0.23
*C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	227	972	0.63	0.23
*C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> J	246	1061	0.64	0.23
*(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	203	862	0.64	0.24
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	135	633	0.64	0.21
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	181	668	0.53	0.27
CH <sub>3</sub> OH	65	363	0.54	0.18
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	93	529	0.63	0.18
CH <sub>3</sub> · COOH	108	530	0.50	0.20
HCOO · CH <sub>3</sub>	115	512	0.61	0.22
*CH <sub>3</sub> COO · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	193	867	0.61	0.22
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> · NH <sub>2</sub>	118	534	0.63	0.22
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · NH <sub>2</sub>	186	878	0.64	0.21

Mittelwerte (normale Medien):

$$b_n : b_k = 0.64, (v_g - b_g) : b_n = 0.23.$$

acht haben: manche Substanzen sind auch bei der kritischen Temperatur noch assoziiert. Die errechneten Assoziationsfaktoren stellen Zahlen dar, welche den Assoziationsgrad bei der Siedetemperatur gegenüber der kritischen Temperatur angeben, enthalten also die Annahme, daß der Assoziationsfaktor bei  $T_k$  gleich 1 sei; mit anderen Worten, die bei  $T_k$  existierende Molekel wird als Einheit angenommen. Um daher richtige  $x$ -Werte zu erhalten, müssen wir den nach (6) gefundenen Assoziationsfaktor mit dem bei der kritischen Temperatur gültigen multiplizieren. Diesen können wir in erster Annäherung wie folgt festlegen:  $b_k$  kann man nicht nur nach der Formel (3), sondern auch aus gewissen, für die Elemente gültigen Grundwerten in additiver Weise bestimmen. Die bei  $T_k$  assoziierten Stoffe zeigen nun zwischen den nach den beiden Methoden berechneten  $b_k$ -Werten relativ starke Differenzen. Wir wollen nun den Assoziationsfaktor bei  $T_k$  gleichsetzen dem nach (3) berechneten  $b_k$ , dividiert durch das auf Grund der Additivität erhaltene. Dabei erweist es sich als günstig,  $H_2O$  als erstes Glied der Alkohol-Reihe zu betrachten und den Grundwert des Wasserstoffs entsprechend anzunehmen (vergl. van Laar, loc. cit.).

Tabelle 2.

	$x$		$x$		$x$
$H_2O$	2.33	$NH_3$	1.37	$HCOO.CH_3$	1.15
$CH_3OH$	2.23	$SO_2$	1.12	$CH_3.COO.C_2H_5$	1.14
$C_2H_5OH$	1.59	$C_{10}H_8$	1.10	$C_2H_5.NH_2$	1.10
$CH_3.COOH$	2.06	$C_4H_4S$	1.06	$C_8H_5.NH_2$	1.16
		$CH_3.CO.CH_3$	1.16		

Tabelle 2 enthält die auf die oben angegebene Weise bestimmten Assoziationsfaktoren einiger Stoffe für die Siedetemperaturen unter normalem Druck, in guter Übereinstimmung mit anderen Ergebnissen.

Auf eines sei noch hingewiesen: ein Fehler des kritischen Drucks (vergl. die Bemerkungen bei Methylchlorid) geht unverändert in  $b_k$  über, infolgedessen bei Anwendung der Formeln (4) und (5) in  $b_s$  und in entsprechendem Maße auch in das molekulare Kovolumen und dadurch letzten Endes in den Assoziationsfaktor. In Fehlern von  $p_k$  dürfte daher in erster Linie der Grund von eventuell unwahrscheinlichen  $x$ -Werten zu suchen sein.

Wir hätten auch den Quotienten  $(v_s - b_s) : b_k$  direkt ansetzen können; es erschien mir jedoch im Sinne der Zustandstheorie richtiger, ihn in zwei Stufen zu bestimmen.

Wien, II. Chemisches Institut d. Universität.