

Aus dem nach der Methode 2 dargestellten Epoxy-Derivat wurde das Jodmethylat auf gleiche Weise erhalten, welches sich mit dem oben beschriebenen Körper identisch erwies.

β, β' -Dioxy- γ, γ' -dichlor-dipropylsulfid.

Der Körper wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Epichlorhydrin bis zur Sättigung erhalten. Wie beim Thio-diglykol findet eine Umsetzung nur dann statt, wenn am Anfang geringe Mengen des Reaktionsproduktes zugegen sind. Dieses wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in auf 125° erhitztes Epichlorhydrin erhalten. Dabei entstand ein braunes Öl, welches, dem Epichlorhydrin in kleiner Menge beigemischt, die weitere Aufnahme des Schwefelwasserstoffs auch bei Zimmer-Temperatur veranlaßte. Die Reaktion geht unter Wärme-Entwicklung vor sich. Das Produkt ist ein gelbliches, viscoses, unangenehm riechendes Öl, welches auch bei 2 mm nicht destilliert werden konnte. Es wurde im rohen Zustand analysiert.

0.2736 g Sbst.: 0.3280 g CO₂, 0.1340 g H₂O. — 0.2484 g Sbst.: 0.3184 g AgCl. — 0.1704 g Sbst.: 0.1866 g BaSO₄.

C₆H₁₂O₂Cl₂S. Ber. C 32.87, H 5.51, Cl 32.37, S 14.63.

Gef. „ 32.71, „ 5.48, „ 31.72, „ 15.05.

Auf ähnliche Weise wurde aus Cyclohexen-oxyd und Schwefelwasserstoff das entsprechende Kondensationsprodukt erhalten.

122. Kurt Billig: Die Assoziation im gasförmigen und flüssigen Zustand beim Siedepunkt.

(Eingegangen am 28. Februar 1935.)

Van t'Hoff vermutete eine einfache Beziehung zwischen Sdp. und Molekular-Volumen. In seinen „Vorlesungen über die theoretische und physikalische Chemie“, Band 3, Seite 41 [1903], spricht er die Ansicht aus, daß der Sdp. direkt proportional dem Molekular-Volumen der Flüssigkeit sein soll. Aber gleich anschließend muß er zugeben, daß diese Hypothese unhaltbar ist.

In Weiterführung meiner Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Sdp. und chemischer Konstitution¹⁾ tauchte die Vermutung auf, die bald zur Gewißheit wurde, daß tatsächlich Proportionalität zwischen Sdp. und Molekular-Volumen der Flüssigkeit besteht, sobald die Assoziation mit in Rechnung gestellt wird.

Zur Ableitung dieser Beziehung gehe ich aus vom allgemeinen Gasgesetz (Gleichung I):

$$P \times V = R \times T \quad (\text{I})$$

Angewandt auf die gasförmige Phase einer Substanz beim Sdp. wird daraus Gleichung II:

$$T = 10^{-3} \times \frac{I}{R} \times M \times v_{\text{df}} = 10^{-3} \times \frac{I}{R} \times f_{\text{fl}} \times M \times v_{\text{fl}} \quad (\text{II})$$

¹⁾ Svensk kem. Tidskr. **43**, 252, 281 [1931], **44**, 167, 235 [1932]; entsprechend C. **1932**, I 649; II 2434, 3528; **1933**, I 913. Ferner zusammenfassender Vortrag auf der Chemiker-Tagung in Würzburg 1933; Referat: Angew. Chem. **46**, 395 [1933].

in welcher T den Sdp. in absoluter Zählung bedeutet ($273.1 + t$), P gleich einer Atmosphäre ist, V gleich dem Produkt aus dem Molekulargewicht und dem spezifischen Volumen des Dampfes wird, $M \times v_{df}$. R , die Gaskonstante, ist bekanntlich 0.0821. Da das Volumen der Gasgleichung in Litern und das spezifische Volumen v_{df} der Gleichung II in ccm gemessen wird, so wird der Faktor 10^{-3} erforderlich.

Diese Gleichung gilt überall dort, wo die gesättigten Dämpfe nicht oder nur sehr wenig assoziiert sind. Letzteres trifft bekanntlich beim Sieden unter Atmosphären-Druck fast bei allen Substanzen zu, nur bei wenigen, wie den niederen Carbonsäuren, findet im Dampfzustand starke Assoziation statt. In solchen Fällen verwandelt sich Gleichung II in Gleichung III, indem der Assoziationsfaktor f_{df} noch hinzutritt:

$$T = 10^{-3} \times \frac{I}{R} \times f_{df} \times M \times v_{df} = 10^{-3} \times \frac{I}{R} \times f_{fl} \times M \times v_{fl} \quad (\text{III})$$

Die Essigsäure besteht z. B. beim Sieden im Zustand des gesättigten Dampfes zu 69.7 % aus assoziierten Molekülen. Der Anziehungs- oder Assoziationsfaktor beträgt demnach $f_{df} = 1.697$.

Diese einfachen Beziehungen lassen sich auch auf den flüssigen Zustand ausdehnen, wie es in den Gleichungen II und III geschehen ist. Es bedeutet v_{fl} das spezifische Volumen der Flüssigkeit beim Sdp.

Das Molekular-Volumen der flüssigen Phase, $M \times v_{fl}$, ist gegenüber dem der gasförmigen außerordentlich klein. Es hat den Anschein, als ob die Flüssigkeit unter einem hohen Druck stünde, dem Druck von f_{fl} Atmosphären. In Wirklichkeit ist die Flüssigkeit aber demselben Druck ausgesetzt wie der Dampf. Das Molekular-Volumen der Flüssigkeit ist deshalb so niedrig, weil die Moleküle sehr stark assoziiert sind gegenüber dem gasförmigen Zustand, in welchem keine oder nur verhältnismäßig schwache Assoziation stattfindet. Das Produkt $f_{fl} \times M$ kann als das Molekulargewicht der flüssigen Phase angesehen werden. f_{fl} gibt die Assoziation an, und zwar die Zahl der Moleküle, die beim Sdp. zu lockeren Molekül-Haufen, zu Poly-molekülen, zusammengelagert sind. f_{fl} sei der Assoziationsfaktor oder die Anziehungszahl genannt.

Aus den Werten von T , M , v_{fl} und R läßt sich die Anziehungszahl berechnen (Gleichung IV):

$$f_{fl} = \frac{82.1 \times T}{M \times v_{fl}} = \frac{82.1 \times T \times d_{fl}}{M} \quad (\text{IV})$$

Anstelle von v_{fl} , dem spezifischen Volumen, kann natürlich auch der reziproke Wert, d_{fl} , die Dichte der Flüssigkeit beim Sdp., eingesetzt werden.

Aus Gleichung II ergibt sich weiterhin, daß das Verhältnis der beiden spezifischen Volumina oder der beiden Dichten ebenfalls gleich dem Assoziationsfaktor oder der Anziehungszahl ist (Gleichung V), genau wie Gleichung IV unter der Voraussetzung, daß in der Gas-Phase keine oder keine nennenswerte Assoziation vorhanden ist:

$$f_{fl} = \frac{v_{df}}{v_{fl}} = \frac{d_{fl}}{d_{df}} \quad (\text{V})$$

In Tabelle I ist eine Reihe von Anziehungszahlen angeführt²⁾, zunächst die Edelgase, dann verschiedene Elemente und anorganische Verbindungen, schließlich zahlreiche organische Substanzen. Die homologe Reihe der *n*-Paraffine ist in Vergleich gestellt mit analogen 2- und 3-fach ungesättigten Verbindungen, die offene Kette mit gesättigten und ungesättigten Ringen, die Kohlenwasserstoffe mit Äthern, Estern, Alkoholen und Säuren. Um nicht zu ausführlich zu werden, beschränke ich mich auf diese wenigen Beispiele.

Tabelle I.

	d_{fl}	f_{fl}	f_k	P_k	$\frac{f_{fl}}{P_k}$
Helium	0.125	11	3.3	2.26	4.8
Neon	1.2042	132	3.2	26.9	4.9
Argon	1.403	251	3.4	48.0	5.2
Krypton	—	—	—	53.3	—
Xenon	—	—	3.6	58.2	—
Wasserstoff	0.070	58	3.3	12.8	4.6
Stickstoff	0.8117	184	3.4	33.5	5.5
Sauerstoff	1.134	263	3.4	49.7	5.3
Ozon	—	—	3.7	67	—
Chlor	1.559	433	3.6	76	5.6
Chlorwasserstoff	1.185	505	—	83	6.1
Methan	0.466	260	3.5	45.6	5.7
Äthan	0.549	277	3.6	48.85	5.7
Propan	0.5966	255	—	45	5.7
<i>n</i> -Butan	0.5985	231	—	35.67	6.5
<i>n</i> -Pentan	0.6101	215	3.8	33.04	6.5
<i>n</i> -Hexan	0.6033	197	3.9	29.62	6.6
<i>n</i> -Heptan	0.6140	187	3.8	26.88	7.0
<i>n</i> -Octan	0.6112	175	3.9	24.65	7.1
Äthylen	0.569	282	4.1	50.7	5.6
Acetylen	0.6208	390	3.7	61.6	6.2
Cyclohexan	0.7221	250	3.7	39.82	6.3
Benzol	0.8103	301	3.7	47.89	6.3
Dimethyläther	0.663	295	3.7	52.0	5.7
Methylformiat	0.9598	396	3.9	59.25	6.7
Wasser	0.95838	1629	4.5	217.5	7.5
Methanol	0.7511	650	4.6	78.50	8.3
Äthanol	0.7341	425	4.0	62.96	6.8
Essigsäure	0.9386	611	5.0	57.11	10.7

In meinem früheren Versuch, die Assoziation der Flüssigkeiten zahlenmäßig festzulegen¹⁾, hatte ich als Arbeits-Hypothese angenommen, daß der Quotient T/M , Sdp. durch Molekulargewicht, ein Maß der Assoziation sei.

²⁾ Um Raum zu sparen, sind die Zahlen für M , T , T_k , d_k nicht angeführt, da sie ja in jedem Tabellenwerk leicht zu finden sind. Für die Berechnungen legte ich die Zahlen zu Grunde, welche im Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Physik.-chem. Tabellen, einschließlich der Ergänzungsbände, enthalten sind. Die Dichten beim Sdp. mußten mehrfach durch Extrapolation gewonnen werden.

Durch vorliegende Arbeit ist diese Ansicht schärfer erfaßt, präzisiert worden. Die Folgerungen, die ich seinerzeit aus den T/M-Werten zog, ändern sich nicht wesentlich. Der Quotient T/M geht zwar den Anziehungszahlen, $82.1 \times \frac{T}{M \times v_{fl}}$ oder $82.1 \times \frac{T \times d_{fl}}{M}$, nicht überall parallel, aber größere Unterschiede treten nur dort auf, wo sich die Dichten wesentlich von 1 entfernen.

In einer späteren Arbeit werde ich zeigen, wie sich alle früher abgeleiteten Schlußfolgerungen aus den durch die Gleichungen IV und V definierten Anziehungszahlen ebenfalls ergeben und vor allem, wie sie sich erweitern und verfeinern lassen. Es handelt sich besonders um das Erkennen von Polymerisaten, welche außer durch Nebenvalezen auch durch Hauptvalenzen assoziiert sind, wie z. B. Wasser, die Alkohole, Amine, Carbonsäuren, Nitro-Verbindungen und viele andere. Außerdem besteht die Möglichkeit, den Feinbau der Moleküle in Verbindung mit den übrigen Eigenschaften weitgehender aufzuklären als bisher. In der vorliegenden Arbeit gehe ich auf all das nicht ein, hier will ich nur einen großen Überblick über die Assoziation im gasförmigen und flüssigen Zustand geben und auf die Beziehungen der Assoziation zu nah verwandten Größen, wie z. B. die Verdampfungswärme, hinweisen.

Die Verdampfungswärme steht mit den Anziehungszahlen in erster Annäherung in sehr einfachem Verhältnis. Nach der bekannten Regel von Pictet-Trouton ist für alle Substanzen der Quotient aus der molekularen Verdampfungswärme, $M \times 1$, und der Siedetemperatur ungefähr gleich 20 bis 22 (Gleichung VI), wenigstens soweit es sich um Sdp. bei mittleren Temperaturen handelt³⁾. Durch Verbindung mit Gleichung II erhält man die Beziehungen zu den Anziehungszahlen (Gleichungen VI und VII). Diese sind für mittlere

$$\frac{M \times 1}{T} = \text{rund } 20 \text{ bis } 22 = 82.1 \times \frac{1}{f_{fl} \times v_{fl}} \quad (\text{VI})$$

$$f_{fl} = \frac{82.1}{21} \times \frac{1}{v_{fl}} = \frac{82.1}{21} \times 1 \times d_{fl} \quad (\text{VII})$$

Siedetemperaturen direkt proportional dem Quotienten aus Verdampfungswärme 1 und dem spezifischen Volumen der Flüssigkeit oder dem Produkt aus Verdampfungswärme und der Dichte der Flüssigkeit beim Sdp.

Weiterhin bestehen selbst mit dem Gebiet der Hydratation bzw. Solvation der Ionen unverkennbare Zusammenhänge. Ohne hier auf Einzelheiten einzugehen, will ich nur darauf hinweisen, daß oft einem hohen Assoziationsfaktor eines Elementes oder einer Verbindung auch eine hohe Solvation des Elementes oder der Atomgruppe im Ionen-Zustand entspricht. Als Beispiel weise ich auf die Reihe der Alkalimetalle hin, bei denen vom Lithium über Natrium zum Kalium die Anziehungszahlen der Elemente und die Solvation der Ionen stark abnehmen.

Geht man vom Sieden unter Atmosphären-Druck zum Sieden unter den verschiedensten Drucken über, so verwandelt sich Gleichung II,

³⁾ Nernst, Ztschr. Elektrochem. 1916, 185.

bzw. III in Gleichung IX und damit Hand in Hand Gleichung V in Gleichung X:

$$T_P = 10^{-3} \times \frac{I}{R} \times P \times f_{df, P} \times M \times v_{df, P} = 10^{-3} \times \frac{I}{R} \times P \times f_{fl, P} \times M \times v_{fl, P} \quad (\text{IX})$$

$$f_{fl, P} = \frac{v_{df, P} \times f_{df, P}}{v_{fl, P}} = \frac{d_{fl, P} \times f_{df, P}}{d_{df, P}} \quad (\text{X})$$

Es bedeuten P den Druck in Atmosphären, T_P den Siedepunkt in absoluter Zählung, $v_{fl, P}$ das spezifische Volumen der Flüssigkeit, $v_{df, P}$ das spezifische Volumen des gesättigten Dampfes, $f_{fl, P}$ den Assoziationsfaktor der Flüssigkeit, $f_{df, P}$ den Assoziationsfaktor des gesättigten Dampfes, alles beim Drucke P. Der Wert für $f_{df, P}$ wird für alle Drucke, bei denen der gesättigte Dampf nicht oder fast nicht assoziiert ist, gleich I. Dies gilt von den niedersten Drucken an bis zu ungefähr 1 Atmosphäre.

Schon die Anziehungszahlen als solche sind für jeden Stoff charakteristisch, s. Tabelle I. Beim Übergang zum Sieden unter verschiedenen Drucken zeigt es sich, daß außerdem die Änderung der Assoziation mit dem Druck individuell verschieden ist. Ganz allgemein läßt sich nur sagen, daß mit steigender Siedetemperatur die Assoziation der gasförmigen Phase zunimmt, die der flüssigen abnimmt. Die Art der Assoziations-Änderung des gesättigten Dampfes steht in unverkennbarem Zusammenhang mit der Assoziation der Flüssigkeit und umgekehrt. Je langsamer die Anziehungszahl des gesättigten Dampfes größer wird, um so höher ist die Anziehungszahl der Flüssigkeit.

Um das Gesagte zu veranschaulichen, sind in Tabelle 2 einige Anziehungszahlen für die gesättigten Dämpfe beim Siedepunkt unter 7600 mm oder 10 Atmosphären angeführt⁴⁾. Die Assoziations-Faktoren sind durch Um-

Tabelle 2.

	T_{7600}	$d_{df, 7600}$	$f_{df, 7600}$	% assoziierte Moleküle
Wasser	453.4	0.00527	1.089	8.9
n-Pentan	399.0	0.02854	1.298	29.8
n-Hexan	439.1	0.03219	1.348	34.8
n-Octan	508.2	0.03868	1.413	41.3
Benzol	453.0	0.02487	1.186	18.6
Methylformiat	385.0	0.0226	1.191	19.1

formung von Gleichung IX in Gleichung XI berechnet worden:

$$f_{df, P} = \frac{10^3 \times R \times T_P}{P \times M \times v_{df, P}} = \frac{10^3 \times R \times T_P \times d_{df, P}}{P \times M} \quad (\text{XI})$$

Die Assoziation tritt noch stärker hervor, wenn man die Prozentzahlen der assoziierten Moleküle anführt. Man vergleiche damit die Anziehungszahlen der Flüssigkeit, f_{fl} , und die kritischen Drucke in Tabelle I.

Was nun die Assoziation der Flüssigkeiten anbetrifft, so nimmt diese mit sinkender Siedetemperatur außerordentlich stark zu und umgekehrt

⁴⁾ Die Zahlen sind ausgewählt aus der Zusammenstellung in v. Rechenberg, Einfache und fraktionierte Destillation, S. 83. Leipzig [1923].

Später werde ich in anderem Zusammenhang darauf zu sprechen kommen, ebenso darauf, wie sich die Assoziation bei niederen Temperaturen, weitab vom Siedepunkt verhält.

Die Assoziationsfaktoren eines Stoffes von Dampf und Flüssigkeit werden schließlich beim kritischen Punkt gleich (Gleichung XII):

$$T_k = 10^{-3} \times \frac{I}{R} \times P_k \times f_k \times M \times v_k = 10^{-3} \times \frac{P_k \times f_k \times M}{R \times d_k} \quad (\text{XII})$$

Kritische Drucke, P_k , und kritische Anziehungszahlen, f_k , sind in Tabelle I zusammengestellt.

Weiterhin lehrt die Erfahrung, daß die kritischen Anziehungszahlen für alle Substanzen in erster Annäherung gleich sind. Da es dabei ganz gleichgültig ist, ob es sich um die einatomigen Edelgase oder um vielatomige, kompliziert gebaute organische Verbindungen handelt, ist die Schlußfolgerung gerechtfertigt, daß die Assoziation durch Nebenvalenz-Kräfte, durch sogenannte van der Waalssche Kräfte, bewirkt wird.

Anders verhält es sich mit den Stoffen, welche am Ende der Tabelle I gebracht sind und welche im kritischen Zustand stärker als die übergroße Mehrzahl aller Substanzen assoziiert sind. Es sind das Wasser, die niederen Alkohole, Essigsäure, kurz diejenigen Stoffe, von denen bereits früher⁵⁾ wahrscheinlich gemacht worden ist, daß sie im flüssigen, die niedersten Carbonsäuren sogar noch im gasförmigen Zustand durch schwache Hauptvalenzen assoziiert sind. In Analogie dazu darf gefolgert werden, daß sich diese und ähnliche Stoffe auch unter den kritischen Bedingungen im Gleichgewichtszustand befinden zwischen monomerer und dimerer, durch Hauptvalenzen gebundener Form.

Aus der Abweichung der kritischen Anziehungszahlen von der durch Nebenvalenzen assoziierten Substanzen läßt sich berechnen, wie weit das Gleichgewicht zu Gunsten der monomeren oder der dimeren Form verschoben ist. Am Beispiel der Essigsäure sei dies durchgeführt. Die kritische Anziehungszahl der Gleichung XII, f_k , beträgt im Mittel aus den zwanzig Werten der Tabelle I, die unter 4.0 liegen, 721:20 oder 3.6. Aus dem für die Essigsäure gefundenen $f_k =$ Wert von 5.0 berechnet sich der Assoziationsgrad zu 5.0:3.6 gleich 1.40. Das heißt, beim kritischen Druck stehen 60% monomere Essigsäure mit 40% dimerer im Gleichgewicht.

Auf gleiche Weise berechnen sich für Wasser 25% Dimeres. Für den Anfang der homologen Reihe der gesättigten Alkohole erhält man für Methanol 28% Dimeres, für Äthanol 12%. Mit steigendem Molekulargewicht sinkt also in der homologen Reihe die Assoziation. Die gleiche Beobachtung wurde früher bei der Bestimmung der Assoziation des flüssigen Zustandes gemacht¹⁾, s. Tabelle 1.

Die für jeden Stoff charakteristische Verschiedenheit der Assoziation der gesättigten Dämpfe bei zunehmendem Druck gibt die Erklärung für die in so weiten Grenzen verschiedenen kritischen Drucke. Diese variieren von 2.26 Atmosphären beim Helium bis zu 217.5 Atmosphären beim Wasser. Hingegen verändert sich die Siedetemperatur bei allen Stoffen ganz gleichförmig; in erster Annäherung beträgt die Änderung des Sdp. vom Atmo-

⁵⁾ Svensk kem. Tidskr. 43, 281 [1931]; C. 1932, II 2434.

sphärendruck bis zum kritischen Druck nach der Regel von Guldberg und Ph. A. Guye (1890) das 1.55-fache, beziehungsweise nach J. van Laar das 1.60-fache⁶⁾. Ähnlich einformig verändert sich das spezifische Gewicht. Nach Walden⁷⁾ ist die Dichte beim Sdp. unter Atmosphären-Druck vielfach das 2.67-fache derjenigen beim kritischen Punkt.

Die kritischen Drucke hingegen laufen vollkommen parallel mit den Anziehungszahlen, sie sind ihnen in grober Annäherung direkt proportional. In Gleichung XIII ist z. B. die Beziehung zu den Anziehungszahlen der

$$f_{fl} = K' \times P_k \quad (\text{XIII})$$

Flüssigkeiten beim Sieden unter Atmosphären-Druck niedergeschrieben. Die Quotienten $f_{fl} \cdot P_k$ sind der Tabelle I angefügt. Umgekehrt lassen sich natürlich aus dieser Beziehung Rückschlüsse auf noch unbekannte kritische Drucke ziehen.

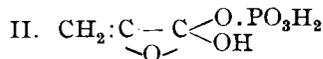
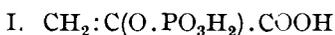
Damit ist in großen Zügen der Vergleich der Assoziation im gasförmigen und im flüssigen Zustand hinauf bis zu den kritischen Bedingungen durchgeführt. Gleichzeitig ist die eingangs aufgestellte Behauptung, daß der Sdp. einer Substanz direkt proportional ist dem Produkt aus Assoziations-Faktor und Molekular-Volumen der Flüssigkeit, bewiesen, zumindest sehr wahrscheinlich gemacht worden.

123. W. Kießling¹⁾: Die Synthese der (Enol-)Brenztraubensäure-phosphorsäure.

[Aus d. Institut für Physiologie am Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Heidelberg.]

(Eingegangen am 2. März 1935.)

Von K. Lohmann und O. Meyerhof²⁾ wurde vor einiger Zeit als Zwischenprodukt der enzymatischen Kohlehydrat-Spaltung die (Enol-)Brenztraubensäure-Phosphorsäure gefunden. Sie entsteht aus der Glycerinsäure-3-phosphorsäure über die Glycerinsäure-2-phosphorsäure in dialysiertem Muskelextrakt und steht mit der letzteren Säure im enzymatischen Gleichgewicht³⁾. In nicht dialysiertem Muskelextrakt zerfällt sie in Brenztraubensäure und H_3PO_4 . Da die aus Muskelextrakt isolierten Produkte eine kleine Plus-Drehung aufwiesen, von der nicht entschieden werden konnte, ob sie von Verunreinigungen herrührte, wurden die folgenden beiden Formelbilder diskutiert:



Die Klärung dieser Frage und die nicht ganz einfache präparative Darstellung der Säure aus Muskelextrakt machten eine Synthese wünschenswert. Sie

⁶⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **104**, 91 [1918].

⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. **66**, 429 [1909].

¹⁾ Stipendiat der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

²⁾ Biochem. Ztschr. **273**, 60 [1934].

³⁾ O. Meyerhof u. W. Kießling, Biochem. Ztschr. **267**, 239 [1935].