

Das wäßrige gelbe Filtrat vom Bodenkörper wirkt auf *p*-Nitrophenol + Natronlauge stark jodierend und enthält Jod im Verhältnis von 1 Jodid zu 2 Jodat, wie es beim Zerfall der Jodigen Base zu erwarten wäre.

1) Angewendet 0.559 g JDN; entsprechend 0.218 g Jod; gef. als Jodid 0.061 g; ber. für 1 Jodid + 2 Jodat 0.072 g Jod.

2) Angewendet 0.725 g JDN; entsprechend 0.282 g Jod; gef. als Jodid 0.087 g; ber. (wie bei 1) 0.094 g Jod.

3) Angewendet 0.575 g JDN; entsprechend 0.224 g Jod; gef. als Jodid 0.068 g ber.; (wie bei 1) 0.074 g Jod. Gef. als Jodat 0.145 g; ber. 0.149 g Jod.

Schüttelt man 2,4-Dinitro-1-jod-benzol mit wäßriger Natriumazid-Lösung bei 15—20° (wie bei JDN), so wird kein Jodid abgespalten, doch scheint beim Kochen mit Azidlösung eine Umsetzung allmählich stattzufinden.

30. Kurt Billig: Die Berechnung der Siedepunkte.

(Aus Frankfurt a. M.-Höchst eingegangen am 15. Dezember 1936.)

Über Siedepunkt-Regelmäßigkeiten ist schon viel geschrieben worden, hingegen liegen über die Beziehungen des Siedepunktes irgend einer Substanz zu den Siedepunkten ihrer Ausgangsstoffe oder Umsetzungsprodukte nur vereinzelte Veröffentlichungen vor. So prüfte van't Hoff¹⁾ die Frage, ob der Siedepunkt einer Verbindung das arithmetische Mittel aus den Siedepunkten der Elemente sei und mußte sie verneinen. de Forcrand²⁾ glaubte den Siedepunkt einer Verbindung aus den Siedepunkten der Elemente ableiten zu können, indem er die Bildungswärme mit berücksichtigte. Aber selbst unter Zuhilfenahme von Zusatzhypthesen kam er nicht ans Ziel, so daß seine Gedankengänge von A. Berthoud abgelehnt wurden³⁾.

In Fortführung der Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Siedepunkt und Assoziation⁴⁾ wurde gefunden, daß der Siedepunkt irgend eines Stoffes das arithmetische Mittel der Siedepunkte der Ausgangsstoffe ist, wenn gleichzeitig die Assoziationen und die Dichten mit in Rechnung gestellt werden.

Zur Ableitung der Beziehungen sei an eine frühere Veröffentlichung angeknüpft. Nach B. 68, S. 591, ist der Siedepunkt irgend einer Substanz direkt proportional dem Produkt aus Molekularvolumen und Assoziationsfaktor (Gleichung I).

$$T = 10^{-3} \cdot R^{-1} \cdot f_{II} \cdot M \cdot v_{II} \quad (I)$$

Es bedeutet *T* den Siedepunkt in absoluter Zählung unter Atmosphärendruck, *R* die allgemeine Gaskonstante, *f_{II}* den Assoziationsfaktor oder die Auziehungszahl der Flüssigkeit beim Siedepunkt, *M* das Molekulargewicht

¹⁾ „Vorlesungen über die theoretische und physikalische Chemie“, Bd. 3, S. 45—46 (Braunschweig 1903).

²⁾ Journ. Chim. physique **15**, 517 [1917].

³⁾ Journ. Chim. physique **16**, 245 [1918].

⁴⁾ B. **68**, 591 [1935]; **69**, 434 [1936].

im ideal gasförmigen Zustand, v_{fl} das spezifische Volumen der Flüssigkeit beim Siedepunkt. Für M ergibt sich aus Gleichung I:

$$M = 10^3 \cdot R \cdot \frac{T}{f_{fl} \cdot v_{fl}} = 82,1 \cdot \frac{T}{f_{fl} \cdot v_{fl}} \quad (II)$$

Werden jetzt in irgend einer Reaktionsgleichung die Molekulargewichte durch den äquivalenten Ausdruck nach Gleichung II ersetzt, so sind damit schon die Beziehungen der Siedepunkte der einzelnen Stoffe zueinander gefunden.

Am einfachen Beispiel eines Polymerisationsvorganges sei es veranschaulicht. Nach Gleichung III vereinigen sich

$$x A = A_x \quad (III)$$

x Moleküle eines beliebigen polymerisationsfähigen Stoffes A zu dem Polymeren A_x . Die Siedepunkte des Monomeren und des Polymeren stehen zueinander im Verhältnis von Gleichung IV oder umgeformt von Gleichung V.

$$\frac{x \cdot T_A}{f_{fl,A} \cdot v_{fl,A}} = \frac{T_{A_x}}{f_{fl,A_x} \cdot v_{fl,A_x}} \quad (IV) \quad T_{A_x} = x \cdot T_A \cdot \frac{f_{fl,A_x} \cdot v_{fl,A_x}}{f_{fl,A} \cdot v_{fl,A}} \quad (V)$$

In Analogie zu Gleichung I bedeuten T_A und T_{A_x} die Siedepunkte der monomeren und der polymeren Verbindungen, $f_{fl,A}$ und f_{fl,A_x} die Assoziationsfaktoren und $v_{fl,A}$ und v_{fl,A_x} die spezifischen Volumina. An Stelle der spezifischen Volumina können auch ihre reziproken Werte, die Dichten, eingesetzt werden.

Da nach den früheren Arbeiten⁴⁾ die Assoziationsfaktoren oder die Anziehungszahlen mit einer ganzen Reihe physikalischer Eigenschaften der Stoffe in erster Annäherung in sehr einfachen Beziehungen stehen, so ist damit gleichzeitig eine ganze Schar weiterer Gleichungen gegeben. Der Kürze wegen werden sie hier nicht abgeleitet, sondern nur als solche aufgeführt:

$$T_{A_x} = x \cdot T_A \cdot \frac{v_{df,A_x}}{v_{df,A}} = x \cdot T_A \cdot \frac{d_{df,A}}{d_{df,A_x}} \quad (VI)$$

$$T_{A_x} = x \cdot T_A \cdot \frac{P_{k,A_x} \cdot v_{fl,A_x}}{P_{k,A} \cdot v_{fl,A}} \quad (VII)$$

$$T_{A_x} = x \cdot T_A \cdot \frac{P_{k,A_x} \cdot v_{k,A_x}}{P_{k,A} \cdot v_{k,A}} \quad (VIII)$$

$$T_{A_x} = x \cdot T_A \cdot \frac{l_{A_x}}{l_A} \quad (IX)$$

$$T_{A_x} = x \cdot T_A \cdot \frac{\gamma_{A_x} \cdot v_{fl,A_x}}{\gamma_A \cdot v_{fl,A}} \quad (X)$$

$$T_{A_x} = x \cdot T_A \cdot \frac{a^2_{A_x}}{a^2_A} \quad (XI)$$

$$T_{A_x} = x \cdot T_A \cdot \frac{E_{A_x} \cdot M^2_A}{E_A \cdot M^2_{A_x}} \quad (XII)$$

Es sind $v_{df,A}$ und v_{df,A_x} die spezifischen Volumina der Verbindungen A und A_x im dampfförmigen Zustand beim Siedepunkt, $d_{df,A}$ und d_{df,A_x} die entsprechenden Dichten, $P_{k,A}$ und P_{k,A_x} die kritischen Drucke, $v_{k,A}$ und v_{k,A_x} die kritischen Volumina, l_A und l_{A_x} die Verdampfungswärmen beim Siedepunkt, γ_A und γ_{A_x} die Oberflächenspannungen beim Siedepunkt, a^2_A und $a^2_{A_x}$ die molekularen Kohäsionen beim Siedepunkt, E_A und E_{A_x} die molekularen Siedepunktserhöhungen, M^2_A und $M^2_{A_x}$ die Quadrate der Molekulargewichte.

In Tab. I ist eine Zusammenstellung von Siedepunktsberechnungen nach den verschiedenen Gleichungen gegeben⁵⁾. Solange der Assoziationsfaktor oder die Anziehungszahl f_{ij} aus dem Siedepunkt berechnet wird, läßt sich selbstverständlich nicht Gleichung V zur Berechnung der Siedepunkte heranziehen, sondern nur die Gleichungen VI bis XII, welche die den Anziehungszahlen parallel laufenden physikalischen Größen enthalten.

Da die einfachen Beziehungen zwischen diesen Größen keine strengen sind, sondern angenäherte, so kann nicht erwartet werden, daß die errechneten Siedepunkte immer nur geringfügige Abweichungen von den beobachteten zeigen. Dazu kommt als weitere Unsicherheit, daß die experimentell gefundenen Zahlenwerte je nach dem Forscher, welcher sie bestimmte, Abweichungen voneinander zeigen, die verhältnismäßig groß sein können. In den angeführten Beispielen sind die Differenzen gering. Das tritt um so schärfer hervor, wenn man die ohne Berücksichtigung der Assoziation und der Dichte bzw. der ihnen parallel laufenden Größen errechneten Siedepunkte dagegen hält¹⁾, die um einige hundert Grad von den beobachteten abweichen können.

Tabelle 1.

Berechnung des Siedepunktes nach Gleichung	Siedepunkt von Substanz	Berechnet aus den Siedepunkten der Reaktionsteilnehmer von Gleichung	Siedepunkt		Differenz
			be-rechnet	be-obachtet	
VI	Wasser	$\frac{1}{2} (2 \text{H}_2 + \text{O}_2)$	371.0	373.0	— 2.0
„	Ammoniak	$\frac{1}{2} (\text{N}_2 + 3 \text{H}_2)$	246.4	239.6	+ 6.8
„	Benzol	$\text{C}_6\text{H}_{12} - 3 \text{H}_2$	351.4	353.2	— 1.8
„	Methylacetat	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$	320.1	330.3	—10.2
VII	Stickoxyd	$\frac{1}{2} (\text{N}_2 + \text{O}_2)$	110.7	121.3	—10.6
„	Chlorwasserstoff	$\frac{1}{2} (\text{H}_2 + \text{Cl}_2)$	176.1	188.1	—12.0
„	Acetylen	$2 \text{CH}_4 - 3 \text{H}_2$	191.8	189.1	+ 2.7
„	Äthan	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	180.6	184.4	— 4.2
VIII	Phosgen	$\text{CO} + \text{Cl}_2$	272.7	281.1	— 8.4
„	Äthylidenchlorid	$\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$	336.7	330.4	+ 6.3
„	Diphenyl	$2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6 - \text{H}_2$	512.8	528.0	—15.2
IX	Sulfurylchlorid	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$	331.1	342.2	—11.1
„	Cyclohexan	$3 \text{C}_2\text{H}_4$	354.1	354.0	+ 0.1
„	Äthylacetat	$\frac{1}{2} ((\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})$	352.2	350.2	+ 2.0
XII	Tetrachlorkohlenstoff	$\text{CHCl}_3 + \text{Cl}_2 - \text{HCl}$	348.2	349.8	— 1.6

⁵⁾ Für die Berechnungen wurden die Zahlenangaben folgender Werke verwendet: Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Physikal.-chem. Tabellen, 5. Aufl., einschl. der Ergänzungsbände; Beilstein, Handbuch d. organ. Chemie, 4. Aufl., einschl. d. Ergänzungsbände; außerdem wurden für die Oberflächenspannung und die molekulare Kohäsion beim Siedepunkt die Angaben von Walden, Ztschr. physik. Chem. **65**, 129—225 u. 257—288 [1909] benutzt.

Im einzelnen ist zu den Berechnungen folgendes zu bemerken. Gleichung VI gilt nur unter der Voraussetzung, daß die gesättigten Dämpfe beim Siedepunkt keine oder nur geringfügige Assoziation aufweisen. Bekanntlich trifft das bei den weitaus meisten Substanzen zu, nur wenige, wie Stickstoffdioxid und die niedrigen Carbonsäuren machen hiervon Ausnahmen. Bei letzteren muß der Assoziationsfaktor des gesättigten Dampfes mit berücksichtigt werden; z. B. hat die Essigsäure in der gasförmigen Phase beim Siedepunkt den Assoziationsfaktor $f_{df} = 1.697^6)$. Bei der Berechnung des Siedepunktes von Methylacetat ist dieser Faktor mit in Rechnung gestellt worden.

Im Beispiel Acetylen analog Gleichung VII ist nicht der Siedepunkt, sondern der Sublimationspunkt errechnet. Dieses Beispiel läßt sich unbedenklich einreihen, da nach einer früheren Arbeit für die Sublimationstemperaturen die analogen Beziehungen gelten wie für den Siedepunkt⁷⁾.

Bei den Berechnungen, welche mit Hilfe der Verdampfungswärme, der Oberflächenspannung, der molekularen Kohäsion und der Erhöhung des Siedepunktes durch gelöste Stoffe durchgeführt werden, geben die Substanzen mit Hydroxylgruppen stärker abweichende Werte. Das läßt sich umgehen, dadurch, daß man die Derivate der Hydroxyl-Verbindungen, wie die Anhydride oder Äther oder Halogenide, zu den Berechnungen verwendet. Die Berechnung des Äthylacetates analog Gleichung IX ist so ausgeführt worden.

Daraus ersieht man, daß es für die Berechnung des Siedepunktes gleichgültig ist, ob die aufgestellten chemischen Reaktionsgleichungen sich verwirklichen lassen oder nicht. Man kann noch einen Schritt weitergehen und auf jede tatsächliche oder theoretisch mögliche Reaktionsgleichung verzichten und von irgend einem Stoff ausgehend den Siedepunkt eines anderen berechnen. Dafür gilt Gleichung XIII, die sich aus Gleichung I ableitet:

$$T = T' \cdot \frac{M \cdot f_{fl} \cdot v_{fl}}{M' \cdot f_{fl}' \cdot v_{fl}'} \quad (\text{XIII})$$

Der Siedepunkt T ist gleich dem Siedepunkt T' , multipliziert mit dem Quotienten aus den entsprechenden Anziehungszahlen mal Molekularvolumen der Flüssigkeiten beim Siedepunkt.

Analog wie in Gleichung V lassen sich wieder die den Anziehungszahlen parallel laufenden physikalischen Größen einsetzen und man erhält die Gleichungen XIV bis XX.

$$T = T' \cdot \frac{M \cdot v_{df}}{M' \cdot v_{df}'} = T' \cdot \frac{M \cdot d_{df}}{M' \cdot d_{df}'} \quad (\text{XIV})$$

$$T = T' \cdot \frac{M \cdot P_k \cdot v_{fl}}{M' \cdot P_k' \cdot v_{fl}'} \quad (\text{XV})$$

$$T = T' \cdot \frac{M \cdot P_k \cdot v_k}{M' \cdot P_k' \cdot v_k'} \quad (\text{XVI})$$

$$T = T' \cdot \frac{M \cdot l}{M' \cdot l'} \quad (\text{XVII})$$

$$T = T' \cdot \frac{M \cdot \gamma \cdot v_{fl}}{M' \cdot \gamma' \cdot v_{fl}'} \quad (\text{XVIII})$$

$$T = T' \cdot \frac{M \cdot a^2}{M' \cdot a'^2} \quad (\text{XIX})$$

$$T = T' \cdot \frac{M \cdot E}{M' \cdot E'} \quad (\text{XX})$$

⁶⁾ B. 68, 592 [1935].

⁷⁾ Svensk kem. Tidskr. 44, 235 [1932] (C. 1933 I, 913).

In Tab. 2 ist eine große Anzahl von Beispielen zusammengestellt.

Tabelle 2.

Berechnung des Siedepunktes nach Gleichung	Siedepunkt von Substanz	Berechnet aus dem Siedepunkt von	Siedepunkt		Differenz
			berechnet	beobachtet	
XIV	Wasser	Wasserstoff	375.1	373.0	+ 2.1
„	Ammoniak	Stickstoff	247.2	239.6	+ 7.6
„	Cyclohexan	<i>n</i> -Pentan	361.7	354.0	+ 7.7
XV	Neon	Wasserstoff	24.9	27.17	— 2.3
„	Äthylen	Chlor	172.7	170.8	— 1.9
„	Methylformiat	<i>n</i> -Hexan	299.4	304.5	— 5.1
XVI	Zinnchlorid	Methylformiat	387.6	387.0	+ 0.6
„	Ozon	Kohlenoxyd	152.4	161.6	— 9.2
„	Dimethyläther	Acetylen	240.0	249.4	— 9.4
XVII	Schwefelkohlenstoff	Äthylenbromid	323.8	319.3	+ 4.4
„	Methan	Stickstoff	112.2	110.2	+ 2.0
„	Butadien	Aceton	264.3	268.6	— 4.3
XVIII	Äthanol	Wasser	354.8	351.4	+ 3.4
„	<i>n</i> -Octan	Cyclohexan	393.3	398.7	— 5.4
„	Jodbenzol	Zinnchlorid	455.9	462.1	— 6.2
XIX	Schwefelchlorür	Chinolin	412.5	410.2	+ 2.3
„	Jodwasserstoff	Diäthyläther	241.5	237.7	+ 3.8
„	Diphenylamin	Äthylnitrat	566.9	575.0	— 8.1
XX	Quecksilber	Äthylacetat	619.9	630.1	— 10.2
„	Benzonitril	Diäthyläther	467.7	464.4	+ 3.3
„	Dekalin	Benzol	468.7	463.3	+ 5.4

Geht man in den Gleichungen XIII bis XX dazu über, alle Berechnungen nur auf eine einzige Substanz zu beziehen, so werden der Quotient $T'/M' \cdot f'_{ff} \cdot v_f'$ der Gleichung XIII und die entsprechenden Quotienten der Gleichungen XIV bis XX zu konstanten Größen, und man erhält die schon seit längerer Zeit empirisch gefundenen Beziehungen zwischen Siedepunkt und Verdampfungswärme (Pictet-Trouton)⁸⁾, zwischen Siedepunkt und Oberflächenspannung (Walden)⁹⁾, zwischen Siedepunkt und molekularer Kohäsion (Kistiakowsky und Walden)¹⁰⁾, zwischen Siedepunkt des Lösungsmittels und seiner Erhöhung durch gelöste Stoffe (van't Hoff)¹¹⁾. Dabei ist zu berücksichtigen, daß nur dann eine gute Übereinstimmung mit den bekannten Durchschnittswerten der Konstanten dieser Regeln erzielt wird, wenn man die Berechnung mit einem Stoff mit mittlerem Siedepunkt,

⁸⁾ Philos. Magazine [5] 18 II, 54 [1884].

⁹⁾ Ztschr. physik. Chem. 65, 203—215 [1909].

¹⁰⁾ Ztschr. Elektrochem. 12, 513 [1906]; Ztschr. physik. Chem. 65, 183 [1909].

¹¹⁾ „Vorlesungen über die theoretische und physikalische Chemie“, Bd. 3, S. 54 (Braunschweig 1903).

z. B. Cyclohexan, durchführt. Denn die Substanzen mit sehr niedrigem und sehr hohem Siedepunkt sowie Stoffe mit Hydroxylgruppen weichen stärker ab.

Die letzte Möglichkeit, den Siedepunkt einer Substanz zu berechnen, verzichtet auf Vergleichssubstanzen und besteht in der Berechnung direkt aus der chemischen Zusammensetzung. Analoge Berechnungen physikalischer Größen mit Hilfe von Atom- und Bindungskonstanten sind mehrfach gegliückt, so z. B. beim Molekularvolumen, $M \cdot v$ oder $M \cdot d$, und bei Größen, welche mit dem Molekularvolumen im Zusammenhang stehen, wie Molrefraktionen, $\frac{M \cdot (n^2 - 1)}{d \cdot (n^2 + 2)}$, und Parachor, $\frac{M \cdot \gamma^{1/4}}{d}$.

Analoges ist vom Siedepunkt nicht zu erwarten, obgleich er auch in so enger Beziehung zum Molekularvolumen steht⁴⁾. Denn die Anziehungszahlen oder die Assoziationsfaktoren sind zu stark von der chemischen Konstitution abhängig, und zwar so, daß der im Grunde vorhandene additive Charakter des Siedepunktes weitgehend überdeckt wird, daß es nicht möglich ist, aus wenigen Atom- und Bindungskonstanten die Siedepunkte sämmtlicher Verbindungen zu berechnen.

Auf der anderen Seite ist gerade durch diese hohe Empfindlichkeit der Anziehungszahlen und damit auch der Siedepunkte gegenüber Konstitutionseinflüssen zu erwarten, daß Anziehungszahlen und Siedepunkte zur Aufklärung der Feinstruktur der chemischen Verbindungen und für andere Fragen der Chemie noch große Wichtigkeit erlangen werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Die Berechnung des Siedepunktes irgend einer Substanz aus den Siedepunkten der Ausgangs- oder Umsetzungsstoffe oder aus den Siedepunkten von Vergleichssubstanzen erfolgt mit mathematischer Genauigkeit nach den Gleichungen V und XIII. Da aber umgekehrt die Anziehungszahlen aus den Siedepunkten berechnet werden, so läßt sich der Beweis für die Richtigkeit der Gleichungen V und XIII nicht durch Gegenüberstellung der nach diesen Gleichungen berechneten Siedepunkte mit den beobachteten erbringen, sondern man muß auf die den Anziehungszahlen parallel laufenden physikalischen Größen zurückgreifen, auf die Gleichungen VI bis XII und XIV bis XX. Da diese Gleichungen aber nur in erster Annäherung gelten, so stellen auch die nach diesen Gleichungen berechneten Siedepunkte nur Annäherungswerte dar. In Anbetracht dieser Umstände müssen die berechneten Siedepunkte der Tabellen 1 und 2 als sehr gut mit den beobachteten übereinstimmend bezeichnet werden. Damit ist aber rückschließend der Beweis für die eingangs aufgestellte Behauptung erbracht, daß der Siedepunkt irgend einer Substanz das arithmetische Mittel der Ausgangs- oder Umsetzungsstoffe ist, wenn gleichzeitig die Assoziationen und Dichten mit in Rechnung gestellt werden.