

## 45. Kurt Billig: Die molekulare Anziehung der Flüssigkeiten beim Siedepunkt.

(Aus Frankfurt a. M. eingegangen am 5. Februar 1943.)

Die Siedepunkte und Schmelzpunkte sind so charakteristisch für jede Substanz und sprechen auf jede Änderung der Konstitution so empfindlich an, daß es von jeher verlockend war, aus diesen Größen Rückschlüsse auf die Assoziation und Konstitution zu ziehen. Die geschichtliche Entwicklung solcher Versuche habe ich früher kurz geschildert<sup>1)</sup>. Ich selbst veröffentlichte zwei Möglichkeiten, aus den Siedepunkten zu Zahlenwerten zu gelangen, welche die Assoziation bestimmen.

Der erste Vorschlag war, den Quotienten aus Siedepunkt und Molekulargewicht als Maß der Assoziation oder der molekularen Anziehung beim Siedepunkt anzusehen<sup>1)</sup>, Gleichung 1:

$$\frac{T}{M} = K \cdot f \quad (1)$$

Hierin bedeutet T den Siedepunkt in absoluter Zählung unter Atmosphärendruck, M das Molekulargewicht im ideal gasförmigen Zustand, f den Assoziationsfaktor beim Siedepunkt und K die Proportionalitätskonstante. Das Produkt  $K \cdot f$  wurde Anziehungs- oder Assoziationswert genannt. In Tafel 1 sind einige solcher Werte zusammengestellt, eine größere Zahl wurde früher veröffentlicht und diskutiert<sup>1)</sup> <sup>2)</sup>.

Beim zweiten Vorschlag wurden die räumlichen Verhältnisse berücksichtigt, indem das spezifische Volumen der Flüssigkeit beim Siedepunkt,  $v_{fl}$ , mit in Rechnung gestellt wurde<sup>3)</sup>, Gleichung 2:

$$\frac{T}{M \cdot v_{fl}} = K' \cdot f_{fl} = 10^{-3} \cdot R^{-1} \cdot f_{fl} = \frac{1}{82.1} \cdot f_{fl} \quad (2)$$

$f_{fl}$  bedeutet den Assoziationsfaktor oder die Anziehungszahl<sup>4)</sup> beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck. Infolge der Ableitung dieser Gleichung aus dem allgemeinen Gasgesetz ließ sich die Proportionalitätskonstante  $K'$  zahlenmäßig zu  $10^{-3} \cdot R^{-1}$  ermitteln, wobei R die allgemeine Gaskonstante ist.

Die Anziehungszahlen  $f_{fl}$ , von denen außer früher<sup>3)</sup> auch einige in Tafel 1 aufgeführt sind, können so gedeutet werden, daß sie ein Maß für die durchschnittliche Zahl der Moleküle angeben, die beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck in der Flüssigkeit zu lockeren Molekülanhäufungen zusammen-

<sup>1)</sup> Svensk kem. Tidskr. **43**, 252 [1931] (C. **1932** I, 649).

<sup>2)</sup> Svensk kem. Tidskr. **43**, 281 [1931], **44**, 167, 235 [1932] (C. **1932** II, 2434, 3528; **1933** I, 913).

<sup>3)</sup> B. **68**, 591 [1935].

<sup>4)</sup> Die Anziehungszahlen sind hier unter Zugrundelegung der in der Zwischenzeit bekanntgewordenen neuen Bestimmungen der Molekulargewichte, der Siedepunkte, der Dichten und unter Ausschaltung eines Rechenfehlers beim früher veröffentlichten Wert für Äthanol neu berechnet worden.

Die Siedepunkte der *n*-Paraffine sind ausgewählt worden aus der Veröffentlichung von A. W. Francis, Ind. engin. Chem. **33**, 554 [1941], die Dichten der vier ersten *n*-Paraffine beim Siedepunkt aus der Zusammenstellung von Gustav Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, New York 1939, Vol. I. Für alle anderen Zahlenwerte wurden die folgenden Werke verwendet: Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Physikal.-chem. Tabellen, einschließlich der Ergänzungsbände, und Beilstein, Handbuch d. organ. Chemie und dessen Ergänzungswerke.

geballt sind. Es konnte gezeigt werden, daß diese Zahlen in erster Annäherung in sehr einfachen Beziehungen mit einer ganzen Reihe von wichtigen Eigenschaften der Stoffe stehen<sup>3) 5)</sup>, so mit dem Verhältnis der Dichten des flüssigen und des gasförmigen Zustandes beim Siedepunkt<sup>6)</sup>, mit dem kritischen Druck, mit der Verdampfungswärme, der Oberflächenspannung, der molekularen Kohäsion und der molekularen Siedepunktserhöhung durch gelöste Substanzen.

Beide Vorschläge haben als Maß der Assoziation ihre Berechtigung. Das tritt besonders klar hervor, wie es sich aus den folgenden Ausführungen ergibt, wenn ihre Beziehungen zu den Assoziationsenergien und Assoziationskräften erörtert werden.

Die Energie, welche die sich so leicht bildenden und ebenso leicht wieder zerfallenden Molekülzusammenballungen und darüber hinaus den Zusammenhalt zur Flüssigkeit bewirkt, setzt sich aus verschiedenen Einzelbeträgen zusammen. So gibt ein jedes Atom des Moleküls einen Anteil, der je nach der Art des Elementes und dem Bindungszustand sehr verschieden sein kann. Weiterhin können sich bei ein und demselben Atom die assoziierenden Energien aus Teilbeträgen zusammensetzen, die ihre Entstehung verschiedenen Ursachen verdanken und sich gegenseitig überlagern. Die Summe all dieser Assoziations- oder Anziehungsenergien sei mit  $S_{AE}$  für ein Gramm Substanz bezeichnet und mit  $M \cdot S_{AE}$  für ein Mol. Entsprechend bedeutet  $S_{AK}$  die Summe der Assoziations- oder Anziehungskräfte. Die Beziehungen zu den Zahlenwerten, welche die Assoziation bestimmen, sind:

Die Assoziationsenergien gehen dem Quotienten  $\frac{T}{M}$  der Gleichung 1 parallel, die Assoziationskräfte dem Quotienten  $\frac{T}{M \cdot v_{fl}}$  der Gleichung 2. In beiden Fällen besteht in erster Annäherung einfache Proportionalität, Gleichungen 3 und 4:

$$\frac{T}{M} = K'' \cdot S_{AE} \quad (3)$$

$$\frac{T}{M \cdot v_{fl}} = K''' \cdot S_{AK} \quad (4)$$

Diese Formulierungen sind unabhängig davon, welche Vorstellungen über das Zustandekommen der assoziierenden Kräfte und deren Wirkungsweise entwickelt worden sind und in Zukunft noch werden. Zum Vergleich sei darauf hingewiesen, daß die Regel von Avogadro eine ähnliche Un-

<sup>3)</sup> B. 69, 434 [1936].

<sup>6)</sup> G. Antonow, Philos. Mag. Journ. Sci. [6] 50, 265 [1925], [7] 1, 1121, 3, 571 (C. 1926 I, 295, II, 1725, 1927 II, 205; ferner Bull. Soc. chim. France [4] 48, 163 [1928] (C. 1928 I, 2229) definiert den Assoziationsfaktor als den Quotienten aus der Dichte der Flüssigkeit und der Dichte des Dampfes. Zur gleichen Auffassung gelangte ich B. 68, 592, Gleichung V [1935].

Die Arbeiten von G. Antonow lernte ich erst vor kurzem kennen. Die Anschauungen von ihm und mir sind z. Tl. die gleichen, z. Tl. weichen sie voneinander ab. Gleich ist die Auffassung, daß in den verschiedenen Phasen, die sich miteinander im Gleichgewicht befinden, die Anzahl der Moleküle in der Raumeinheit die gleiche ist. Auseinander gehen die Ansichten z. B. über den kritischen Zustand. Nach Antonow sind beim kritischen Punkt zu gleichen Teilen einfache und doppelte Moleküle vorhanden. Nach meinen Ausführungen (B. 68, 596 [1935]) ist der kritische Assoziationsfaktor viel höher, rund 3.6.

abhängigkeit aufweist gegenüber den Anschauungen über die Ursachen der Valenzkräfte und über die Art der Verkettung der Atome zum Molekül.

Die Ableitung der Gesetzmäßigkeiten ist von den Verdampfungswärmen ausgehend durchgeführt worden. Nach v. Rechenberg<sup>7)</sup> setzt sich die Verdampfungswärme nur aus zwei Teilbeträgen zusammen: Aus der inneren Verdampfungswärme zur Überwindung der Kohäsionskräfte, präziser zur Überwindung der anziehend wirkenden Kräfte bis auf die Reste, welche im gesättigten Dampf noch vorhanden sind, und aus der äußeren Verdampfungswärme zur äußeren Arbeitsleistung, d. h. zur Vergrößerung des Volumens der Flüssigkeit zu dem des gesättigten Dampfes.

Diese Auffassung ist den folgenden Überlegungen zugrunde gelegt. Sie erscheint gerechtfertigt, da die siedende Flüssigkeit und der daraus entstehende Dampf ein und dieselbe Temperatur besitzen, es daher unwahrscheinlich ist, daß die zugeführte Energie außer zur Überwindung der Assoziationskräfte auch im Innern der Moleküle verbraucht wird, etwa zur Änderung der Schwingungen von Atomen usw. Eine geringfügige Vereinfachung gegenüber den tatsächlichen Verhältnissen liegt nur insoweit vor, als z. B. die Energie zur Überwindung der Erdanziehung nicht berücksichtigt wird.

Um die folgenden Formulierungen so übersichtlich wie möglich zu gestalten, ist die Assoziation der gesättigten Dämpfe nicht in Rechnung gestellt worden. Das ist ohne weiteres zulässig, da die molekulare Anziehung in der Gasphase bei Atmosphärendruck im allgemeinen eine geringe ist und nur wenige Ausnahmen von dieser Regel bekannt sind.

Die Verdampfungswärme für ein Mol ist  $M \cdot 1$  cal, wenn mit 1 die Verdampfungswärme für 1 g bezeichnet wird. Die äußere Arbeit für ein Mol ist  $2T$  cal. Die innere Arbeit beträgt dann als Differenz dieser beiden Größen  $M \cdot 1 - 2 \cdot T$  cal. Sie ist nach den obigen Ausführungen gleich dem Betrage der Assoziations- oder Anziehungsenergie für ein Mol, Gleichung 5:

$$M \cdot S_{AE} = M \cdot 1 - 2T \quad (5)$$

Die Summe der Assoziationsenergie für 1 g in Kalorien ist hiernach:

$$S_{AE} = \frac{M \cdot 1 - 2T}{M} \quad (6)$$

Zur Veranschaulichung der Gesetzmäßigkeiten sind in den Tafeln 1 und 2 neben Wasserstoff die ersten acht Glieder der normalen Paraffin-Kohlenwasserstoffe, ferner Cyclohexan, Benzol und die hydroxylhaltigen Verbindungen Wasser, Methanol und Äthanol zusammengestellt worden. Es ist ersichtlich, daß die Werte für die Assoziationsenergie mit dem Quotienten aus  $T$  und  $M$  parallel gehen. Die Proportionalität zwischen beiden ist keine absolut strenge, wie die Abweichungen der Konstanten  $K''$  erkennen lassen. Die Schwankungen um den Durchschnittswert sind aber nur bei den ganz niedrig siedenden Stoffen und den hochassozierten hydroxylhaltigen etwas größere. Dies gilt allgemein und nicht nur für die hier aufgeführten Stoffe. Die Gleichung 3 zeigt sonach ein ähnliches Verhalten wie die Pictet-Troutonsche Regel.

Nachdem die Konstante  $K''$  zahlenmäßig ermittelt ist, läßt sich die Assoziationsenergie für jede Substanz in erster Annäherung aus Siedepunkt

<sup>7)</sup> Einfache und fraktionierte Destillation, Leipzig 1923, S. 63.

und Mol.-Gew. nach Gleichung 3 berechnen. Der Mittelwert für  $K''$  ist 0.056, gleichgültig, ob man das Mittel von sämtlichen angeführten Stoffen nimmt oder nur von den gut übereinstimmenden Verbindungen unter Ausschluß von Wasserstoff und den drei hydroxylhaltigen Verbindungen.

Die Assoziationsenergie  $S_{AE}$  ist wie jede Energiegröße zerlegbar in Kapazitätsfaktor und Intensitätsfaktor. Der Kapazitätsfaktor ist das spezifische Volumen beim Siedepunkt,  $v_{fl}$ , der Intensitätsfaktor ist die Summe der Anziehungskräfte beim Siedepunkt,  $S_{AK}$ , Gleichung 8:

$$S_{AE} = v_{fl} \cdot S_{AK} \quad (8)$$

Tafel 1.

Substanz.....	M	T	$\frac{M}{T}$	$v_{fl}$	$f_{fl}$	l
Wasserstoff .....	2.0160	20.42	10.13	0.07091	59	116.6
Methan .....	16.042	111.52	6.95	0.42403	242	120.4
Äthan .....	30.068	184.47	6.14	0.54624	275	129
Propan .....	44.094	230.93	5.24	0.58241	250	107
<i>n</i> -Butan .....	58.120	272.6	4.69	0.6017	232	93.1
<i>n</i> -Pentan .....	72.146	309.18	4.29	0.6083	214	84.9
<i>n</i> -Hexan .....	86.172	341.84	3.97	0.6135	200	79.4
<i>n</i> -Heptan .....	100.198	371.524	3.71	0.6139	187	76.1
<i>n</i> -Oktan .....	114.224	398.73	3.49	0.6113	175	70.6
Cyclohexan.....	84.156	354.0	4.21	0.7195	248	85.6
Benzol .....	78.108	353.25	4.52	0.8143	302	94.1
Wasser .....	18.016	373.1	20.71	0.95838	1629	539.1
Methanol .....	32.042	337.85	10.54	0.7510	650	263.0
Äthanol.....	46.068	351.42	7.63	0.7364	461	200.9

Tafel 2.

Substanz.....	M · l <sup>-2</sup> T	$S_{AE}$	$K''$	$S_{AK}$	$K''''$
Wasserstoff .....	184	91.4	0.111	268	0.22
Methan .....	1708	106.5	0.065	1864	0.13
Äthan .....	3510	116.7	0.053	2633	0.10
Propan .....	4256	96.5	0.054	2320	0.11
<i>n</i> -Butan .....	4866	83.7	0.056	2081	0.11
<i>n</i> -Pentan .....	5507	76.3	0.056	1918	0.11
<i>n</i> -Hexan .....	6158	71.5	0.056	1811	0.11
<i>n</i> -Heptan .....	6822	68.7	0.054	1741	0.11
<i>n</i> -Oktan .....	7267	63.6	0.055	1606	0.11
Cyclohexan.....	6497	77.2	0.054	2294	0.11
Benzol .....	6643	85.1	0.053	2860	0.11
Wasser .....	8966	497.7	0.042	19699	0.08
Methanol .....	7752	241.9	0.044	7503	0.09
Äthanol.....	8551	185.6	0.041	5645	0.08

Damit ist es möglich, die Anziehungskräfte zahlenmäßig zu erfassen. Als Maßeinheit ist die Atmosphäre gewählt worden. Bestimmend dafür war, daß die Gesamtheit der Anziehungskräfte wie ein zusätzlicher Druck wirkt und der Druck in der allgemeinen Gasgleichung in Atmosphären gemessen wird. Außerdem können leicht Vergleiche mit Arbeiten anderer Forscher angestellt werden, welche die Kohäsionskräfte, die sie mit Binnendruck,

Normal- oder Oberflächendruck bezeichnen, ebenfalls in Atmosphären angegeben haben.

Gleichung 9 gibt die Summe der Anziehungskräfte in Atmosphären beim Siedepunkt:

$$S_{AK} = \frac{14.30 (M.1 - 2 T)}{M. v_{fl}} \quad (9)$$

Bei den Ableitungen aus den Gleichungen 6 und 8 muß berücksichtigt werden, daß die Anziehungsenergie in Gleichung 6 in cal gemessen wird und  $v_{fl}$  in Gleichung 8 in ccn. Dadurch sind die Umrechnungsfaktoren 0.01430 und  $10^{-3}$  erforderlich.

Die Tafel 2 zeigt die Zahlenwerte für die Gesamtheit der Anziehungskräfte für dieselbe Auswahl von Stoffen wie oben bei den Anziehungsenergien. Die Zahl der Atmosphären könnte als überraschend hoch empfunden werden, wenn nicht schon frühere Arbeiten vorliegen würden, welche, von anderen Gesichtspunkten ausgehend, zu ähnlichen, in der Größenordnung gleichen Werten gelangt wären. Ohne hier auf Einzelheiten einzugehen, weise ich z. B. auf die Arbeiten von van der Waals<sup>8)</sup>, Stefan<sup>9)</sup>, Tammann<sup>10)</sup> und Walden<sup>11)</sup> hin.

Aus den Gleichungen 2 und 4 folgt, daß die Anziehungskräfte  $S_{AK}$  in erster Annäherung direkt proportional den Anziehungszahlen oder Assoziationsfaktoren  $f_{fl}$  sind, Gleichung 10:

$$f_{fl} = K'''' \cdot S_{AK} \quad (10)$$

Tafel 2 gibt die Zahlenwerte für die Konstante  $K''''$ , welche im selben Sinne Abweichungen vom Durchschnittswert zeigen wie diejenigen der Konstanten  $K''$  der Gleichung 3. Der Mittelwert beträgt 0.11. Bei bekanntem Assoziationsfaktor  $f_{fl}$  sind die Assoziationskräfte nach Gleichung 10 in erster Annäherung berechenbar.

Die Proportionalität zwischen  $f_{fl}$  und  $S_{AK}$  bedingt, daß  $S_{AK}$  auch in den früher abgeleiteten Gleichungen<sup>3) 5)</sup> an die Stelle von  $f_{fl}$  treten kann.  $S_{AK}$  ist hiernach ebenso wie  $f_{fl}$  beispielsweise direkt proportional dem Verhältnis der Dichten der flüssigen und der gasförmigen Phase, ferner dem kritischen Druck, der Oberflächenspannung usw.

Durch das Auffinden der Proportionalität zwischen den Assoziations- oder Anziehungswerten und den Anziehungsenergien einerseits und den Assoziations- oder Anziehungszahlen und den Anziehungskräften andererseits, Gleichungen 3 und 4, wird von neuem die Auffassung gestützt, daß die aus den Siedepunkten nach den Gleichungen 1 und 2 berechneten Zahlenwerte Maße für die Assoziation sind. Alle Folgerungen, die früher daraus gezogen wurden, gewinnen gleichzeitig an Wahrscheinlichkeit.

Die bisher veröffentlichten Zusammenhänge<sup>1) 2) 3) 5) 12)</sup> sind nur ein kleiner Teil der Anwendungsmöglichkeiten, die durch die Anziehungswerte und Anziehungszahlen gegeben sind.

<sup>8)</sup> Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, 2. Aufl., Leipzig 1899, Teil I, S. 110, 175. <sup>9)</sup> Ann. Physik **29**, 655 [1886].

<sup>10)</sup> Z. B. „Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen“, Leipzig 1907.

<sup>11)</sup> Ztschr. physik. Chem. **66**, 385 [1909].

<sup>12)</sup> B. **70**, 157 [1937].