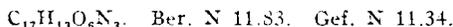


für sich mit Wasser gewaschen. Das 5-Methyl-azulen wird bei 14 mm überdestilliert. Ausb. 150 mg.

Trinitrobenzol-Verbindung: 50 mg 5-Methyl-azulen + 78 mg Trinitrobenzol werden mit wenig absol. Alkohol aufgeköcht. Das Rohprodukt wird 2-mal aus Alkohol (mit Trinitrobenzol gesättigt) umkristallisiert, dann aus reinem Alkohol; Schmp. 151°. Keine Schmelzpunktserniedrigung im Gemisch mit der Trinitro-Verbindung eines nach Plattner und Rouinger hergestellten 5-Methyl-azulens.



Pikrat: 40 mg 5-Methyl-azulen + 65 mg Pikrinsäure in wenig Äthanol aufgeköcht. 3-mal aus mit Pikrinsäure halb gesättigtem Äthanol umkristallisiert; Schmp. 109.5—110.5°. Mischschmelzpunkt mit 5-Methyl-azulen-pikrat nach Plattner und Rouinger 109.5—110.5°.

Frl. E. Friß danke ich für geschickte und sorgfältige Mitarbeit bei den Versuchen, der Firma Chemiewerk Homburg A.-G., Frankfurt a. M., für die Überlassung von Diazoessigester.

121. Friedrich Klages: Die „Siedezahl“, eine neue additive Molekularkonstante.

Aus d. Chem. Laborat. d. Universität München.
(Eingegangen am 1. März 1943.)

Im Gegensatz zu den bekannten additiven Molekularkonstanten, wie etwa dem Parachor, dem Molvolumen, der magnetischen Suszeptibilität, der Molekularrefraktion usw., bereitete eine exakte Berechnung des Siedepunktes auf leicht verständlicher physikalischer Grundlage infolge der vielseitigen und unübersichtlichen gegenseitigen Beeinflussung der verschiedenen Molekülteile bisher unüberwindliche Schwierigkeiten. Doch sind im Laufe der Zeit eine Reihe recht brauchbarer empirischer Rechenverfahren entwickelt worden.

Von diesen stellte den ersten Schritt in Richtung auf die hier besonders interessierende Möglichkeit einer additiven Siedepunktsberechnung eine Beobachtung von J. Walker¹⁾ aus dem Jahre 1894 dar, nach der sich die absoluten Siedetemperaturen (T) der Glieder zahlreicher homologer Reihen recht gut durch die Gleichung:

$$T = a \cdot M^b \quad (1)$$

wiedergeben lassen, in der M das Molekulargewicht und a und b zwei willkürliche, für jede Reihe neu zu bestimmende Konstanten bedeuten. b schwankt zwischen 0.322 und 0.54 und nimmt z. B. für die Paraffine, in Übereinstimmung mit der später gegebenen Ableitung, recht genau den Wert 0.5 an.

Auf dieser Arbeit fußend hat nun C. R. Kinney²⁾ seit 1938 in einer Reihe von Veröffentlichungen erstmals ein additives Berechnungssystem für die Siedepunkte organischer Verbindungen entwickelt. Er ging davon aus, daß in Gl. 1 der Exponent b in den meisten Fällen nahezu den Wert $\frac{1}{3}$ annimmt (was übrigens nicht stimmt, denn in Wirklichkeit wird viel häufiger der Wert $\frac{1}{2}$ angenähert) und leitete daraus auf empirischem Wege die kubische Gleichung:

$$t = 230.14 + \sqrt[3]{B} - 543 \text{ bzw. für absol. Temp.: } T = 230.14 + \sqrt[3]{B} - 270 \quad (2)$$

ab, in der B ($=$ b. p. n. = boiling point number, im folgenden wörtlich übersetzt als „Siedepunktszahl“) eine additiv aus empirisch ermittelten „Atom-“ und

1) Journ. chem. Soc. London **65**, 193, 725 [1894].

2) Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 3032 [1938]; **61**, 3236 [1939]; Ind. engin. Chem. **32**, 559 [1940]; **33**, 791 [1941]; Journ. org. Chemistry **6**, 220 [1940].

„Atomgruppensiedepunktszahlen“ zusammengesetzte Größe bedeutet. Diese Gleichung führt für die Mehrzahl der organischen Verbindungen zu einer recht genauen Wiedergabe der beobachteten Werte, zeigt aber den Nachteil, daß die Siedepunktszahlen reine Rechengrößen darstellen, denen kein physikalischer Sinn beigelegt werden kann. Denn es ist ja nicht die Siedetemperatur selbst, die sich additiv zusammensetzt, oder eine einfache Funktion von ihr, sondern der komplizierte Ausdruck: $B = \left(\frac{T + 270}{230.14} \right)^3$, und infolgedessen stehen die Atom- und Gruppensiedepunktszahlen in keinem erkennbaren physikalischem Zusammenhang mit den wirklichen Assoziationskräften der betreffenden Atome bzw. Atomgruppen, was doch in erster Linie zu erwarten gewesen wäre. So erhält man z. B. nach Kinney für das einzelne Wasserstoffatom bereits eine höhere Atomsiedepunktszahl als für den Kohlenstoff im Methan, obgleich der Siedepunkt des elementaren Wasserstoffs weniger als $\frac{1}{3}$ des Methansiedepunktes beträgt.

Eine zufällige Beobachtung ergab nun eine überraschende Erklärung dieser eigenartigen Verhältnisse: Es ist nämlich nicht die dritte, sondern die zweite Potenz der Siedetemperaturen, die sich additiv zusammensetzt. Die auf dieser Grundlage durchgeführten Berechnungen, die zunächst unabhängig und auch ohne Kenntnis der Arbeiten Kinneys erfolgten, führten in voller Übereinstimmung mit den Ergebnissen Kinneys zu einem viel einfacheren Berechnungssystem, das bei größerer Leistungsfähigkeit zumindest physikalisch viel verständlicher erscheint und, wenn auch vorläufig nur auf empirischer Grundlage, eine Reihe weiterer Entwicklungsmöglichkeiten erkennen läßt.

1) Das quadratische Additivitätsgesetz.

Während Gl. 1 für $b = 0.5$ nur die Siedepunkte der Paraffine vom Butan aufwärts einigermaßen richtig wiedergibt, kommt man bereits dadurch zu einer etwas besseren Annäherung, daß man nicht vom Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffs, sondern von der Zahl der Kohlenstoffatome (n) ausgeht, d. h., daß man annimmt, daß nur der Kohlenstoff auf die Siedeeigenschaften der Paraffine einen Einfluß ausübt und die Wirkung des Wasserstoffs so gering ist, daß sie neben der der schweren Atome vernachlässigt werden kann. Man erhält auf diese Weise als erste Näherungsgleichung den Ausdruck:

$$T = 138.1 \sqrt{n}, \quad (3)$$

der, mit Ausnahme des Methanwertes, für alle bei normalem Druck destillierbaren n -Paraffine bereits innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm 10^0$ stimmende Werte liefert (vergl. Tafel 1). Die Siedepunktsquadrate sollten sich also gegen die Zahl der Kohlenstoffatome annähernd auf einer geraden Linie anordnen. Versucht man dieses, so stellt sich überraschenderweise heraus, daß diese Gerade nicht durch den 0-Punkt geht, und daß hierauf hauptsächlich die bei Gl. 3 beobachteten Abweichungen zurückzuführen sind. Man erhält also in zweiter Näherung die Gleichung:

$$T^2 = a \cdot n + b, \quad (4)$$

in der a und b zwei empirisch zu ermittelnde Konstanten bedeuten, und die für $a = 20500$ und $b = -7000$ die Paraffinsiedepunkte annähernd mit der gleichen Genauigkeit wiedergibt, wie Gl. 2 von Kinney (vergl. Tafel 1).

Weiterhin zeigt ein einfacher Vergleich, daß sich die Siedepunktsquadrate der niederen cyclischen Paraffine ($n = 3-6$) auf einer der ersten parallelen Geraden anordnen, die diesmal aber durch den 0-Punkt geht. Hier wird

Tafel 1.
Die Siedepunkte der normalen Paraffine in Abhängigkeit von der Gliederzahl.

n	T berechnet nach der Gleichung				T _{beob.}	D _s
	2 (Kinney)	3	4	9a		
1	118	138	116	109	109	0.415
2	182	196	184.5	184	184	546
3	232	239	233.5	234.5	229	584
4	274	276	274	276	274	600
5	310	309	309	312	309	610
6	342	338.5	340.5	344	342	614
8	397	391	396	400	399	(619)*)
10	445	437	445	447	446	(613)
12	487	478	488	488	488	(608)
13	506	498	509	507	507	(604)
15	542	535	548	541	543	(594)
17	576	570	584	572	576	(586)
19	603	601	618	600	603	(576)

*) Die eingeklammerten Werte wurden durch Extrapolation erhalten.

also b bei gleichem a gleich 0. Danach muß a eine der CH₂-Gruppe bzw. dem C-Atom zuzuordnende, für das Zustandekommen der Siedetemperatur charakteristische Größe sein und b ein Zusatzglied oder Inkrement, das durch die Sonderstellung endständiger Kohlenstoffatome bedingt ist. Bezeichnet man nun, um nicht zu große Zahlen zu erhalten, den Ausdruck $\sigma = T^2 \cdot 10^{-4}$ als „Siedezahl“ (im Gegensatz zu der oben erwähnten Siedepunktzahl) oder als „Molekülsiedezahl“ einer Verbindung, und entsprechend die Größe $\sigma_C = a \cdot 10^{-4}$ als „Atomsiedezahl“ des Kohlenstoffs, sowie die Größe $\delta_{CH_2} = b/2 \cdot 10^{-4}$ als Inkrement für ein endständiges Kohlenstoffatom, so geht Gl. 4 über in:

$$\sigma_{C_n H_{2n+2}} = n \cdot \sigma_C + 2 \delta_{CH_2} \quad (5)$$

d. h. in Worten: Die Molekülsiedezahl eines Kohlenwasserstoffs ist gleich der Summe der Atomsiedezahlen der Kohlenstoffatome + der Summe der Inkremente für die endständigen Gruppen.

Auf Grund dieser Definition ist die Molekülsiedezahl infolge ihrer engen Verknüpfung mit dem Siedepunkt eine experimentell zugängliche Größe, während die Atomsiedezahl des Kohlenstoffs (sowie die in Tafel 3 angeführten weiteren Atom- und Gruppensiedezahlen) wie bei Kinney zunächst nur eine empirisch ermittelte Rechengröße darstellt. Wie aber auf S. 803 gezeigt wird, besteht auch zwischen dieser Atomsiedezahl des Kohlenstoffs und der Molekülsiedezahl des Methans ein enger physikalischer Zusammenhang, so daß sich im Gegensatz zu Kinney die Molekülsiedezahl eines Paraffins letzten Endes in einfacher Weise additiv aus experimentell zugänglichen Molekülsiedezahlen berechnen läßt.

In einfacheren Fällen ist sogar eine direkte Addition von Molekülsiedezahlen möglich, nämlich stets dann, wenn die zu addierenden Verbindungen genau die gleichen Atomgruppen, insbesondere genau die gleiche Anzahl endständiger CH₃-Gruppen enthalten, wie die zusammengesetzte Verbindung. So besteht z. B. das Tetradecan aus den gleichen Bauelementen, wie 3 Cyclobutanmoleküle zu je 4 CH₂-Gruppen und ein Äthanmolekül zu 2 CH₃-Gruppen. Seine Siedezahl errechnet sich daher zu $3 \sigma_{\text{Cyclobutan}} + \sigma_{\text{Äthan}} = 27.1$ gegenüber dem aus dem Siedepunkt errechneten Wert 27.2. Auf das hiervon gänzlich abweichende Verhalten der Siedepunktzahlen Kinneys wird später noch eingegangen.

Auch für die Berechnung der Siedepunkte in anderen polymerhomologen Reihen läßt sich Gl. 5 verwenden, sofern man nur mindestens zwei Glieder der Reihe kennt, um die entsprechenden σ - und δ -Werte zu ermitteln. In Tafel 2 sind einige derartige Rechnungen durchgeführt:

Tafel 2.

n	$C_n F_{n+2}$ $\sigma_{CF_2} = 1.8$ $2\delta = +0.3$			$S_n F_{4n+2}^*$ $\sigma_{SF_4} = 4.9$ $2\delta = -0.7$			$Si_n H_{2n+2}$ $\sigma_{SiH_2} = 4.0$ $2\delta = -1.4$			$Ge_n H_{2n+2}$ $\sigma_{GeH_2} = 5.7$ $2\delta = -2.3$			Borane **) $\sigma_{BH} = 2.55$ $2\delta = -1.85$		
	σ_{ber}	t_{ber}	t_{gef}	σ_{ber}	t_{ber}	t_{gef}	σ_{ber}	t_{ber}	t_{gef}	σ_{ber}	t_{ber}	t_{gef}	σ_{ber}	t_{ber}	t_{gef}
1	2.1	-128	-128	4.2	-68	-68	2.6	-112	-112	3.4	-88	-88	—	—	—
2	3.9	-76	-78	9.1	+29	+29	6.6	-16	-15	9.1	+29	+29	3.25	-93	-93
3	5.7	-34	-36	14.0	101	—	10.6	+53	+53	14.8	111	111	5.80	-32	—
4	7.5	-1	+4	18.9	162	—	14.6	109	109	20.5	179	—	8.35	+16	+18
5	9.3	32	30	—	—	—	18.6	158	—	26.2	238	—	10.90	57	57
6	11.1	60	60	—	—	—	22.6	202	—	—	—	—	13.45	94	107***)
7	12.9	86	—	—	—	—	26.6	242	—	—	—	—	16.00	127	—
8	14.7	110	—	—	—	—	30.6	280	—	—	—	—	18.55	157	—
9	16.5	133	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21.10	186	—
10	18.3	155	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	23.65	213	213

*) Da nur die beiden ersten Glieder der Reihe bekannt sind, kann in diesem Fall Gl. 5 nicht bestätigt, sondern nur Voraussagen der wahrscheinlichen Siedepunkte der noch unbekannteren Glieder der Reihe gemacht werden.

***) Die extrapolierten Dampfdruckkurven von B_5H_9 und B_6H_{11} ergeben nahezu den gleichen Siedepunkt, so daß hier nicht zwischen den beiden, sich nur im Wasserstoffgehalt unterscheidenden Reihen von Borwasserstoffen unterschieden wurde.

*** Aus dem Dampfdruck bei 0° (7.2 mm) ohne Kenntnis der Dampfdruckkurve unter der Annahme eines dem B_6H_9 analogen Verhaltens extrapoliert.

Auch hier decken sich die beobachteten und berechneten Werte innerhalb recht enger Fehlergrenzen und lassen deutlich eine allgemeine Gültigkeit von Gl. 5 erkennen. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß man auch die Siedezahlen anderer organischer Verbindungen additiv berechnen kann, indem man für die einzelnen Atome oder Atomgruppen bestimmte Atom- oder Gruppensiedezahlen einführt, die dann zusammen mit den Siedezahlen der Kohlenstoffatome und u. U. weiteren, für die einzelnen Bindungsarten charakteristischen Inkrementen additiv die Siedezahl der betreffenden Verbindung ergeben. Gleichung 5 sollte also, wenn man mit 1, 2, ... i die verschiedenen Bauelemente des Moleküls und mit $\delta_1, \delta_2 \dots \delta_k$ die verschiedenen Inkremente bezeichnet, in die allgemeine Form übergehen:

$$\sigma_{\text{Sbst.}} = \Sigma \sigma_i + \Sigma \delta_k \quad (6)$$

Diese Vermutung hat sich bestätigt, und es konnten auf dem üblichen Wege aus der Differenz der Siedezahlen der Glieder einer homologen Reihe für nahezu sämtliche einfachen organischen Funktionen Atom- bzw. Gruppensiedezahlen erhalten werden, die, abgesehen von den Anfangsgliedern der Reihen und von der stark assoziierenden OH- und Säureamidgruppe, in nahezu allen organischen Verbindungen praktisch konstant bleiben und in

Tafel 3 mit einigen auf die gleiche Weise berechneten Inkrementen zusammengestellt sind.

Tafel 3.
Atomsiedezahlen, Gruppensiedezahlen und Inkremente in T².10⁻⁴.

1) Atomsiedezahlen	σ	2) Gruppensiedezahlen	σ
Kohlenstoff	2.05	Carboxylgruppe	13.2
Brückensauerstoff (Äther u. Ester)	1.75	Nitrogruppe	10.0
Carbonylsauerstoff in Oxoverbb.	4.55	—C≡N	9.2
Carbonylsauerstoff in Estern und Säurehalogeniden	2.20		
Chlor	4.50	3) Inkremente	δ
Brom	6.00	Endständiger Kohlenstoff	—0.35
Jod	8.45	Quartärer Kohlenstoff	—0.6
HS— in Mercaptanen	5.90	C=C-Doppelbindung	—0.35
—S— in Thioäthern	5.60	(trans-Verbindungen)	
—NH ₂ in primären Aminen	4.50	Aromat. Substituent	—0.55
—NH— in sekundären Aminen	3.10	Ortho-ständige CH ₃ -Gruppen und Ringe am aromatischen Kern	—0.5
>N— in tertiären Aminen	1.30	Negative Substituenten am Benzylkohlenstoffatom	—1.1

Zu diesen Werten ist noch folgendes nachzutragen:

1) Für den Kohlenstoff wird willkürlich stets der gleiche Wert angenommen, da eine scharfe Trennung der Atomsiedezahlen von Kohlenstoff und anderen Elementen, z. B. in den Carbonylgruppen vom Sauerstoff, im allgemeinen nicht möglich ist. Sämtliche angeführten Atomsiedezahlen der Hetero-Elemente enthalten also gleichzeitig die eventl. Änderungen der Siedezahl des Kohlenstoffs in diesen Verbindungen. Ähnlich wurde in den Estern dem Brückensauerstoffatom willkürlich der gleiche Wert zuerteilt wie in den Äthern, so daß hier in der Atomsiedezahl des Carbonylsauerstoffatoms sämtliche Zusatzinkremente vereinigt sind.

2) Das Inkrement δ_{OH_3} gilt für jedes endständige Kohlenstoffatom (CH₃, CH₂=, CH≡, —CH=O usw.), das nicht eine der erwähnten einwertigen Atome oder Atomgruppen trägt, die stets endständig sind und infolgedessen den δ -Wert gleich in der Siedezahl enthalten. Dem nach zwei Seiten endständigen Methan- und Formaldehydkohlenstoffatom (letzteres vergl. Tafel 6, Anm. 3) müssen entsprechend Gl. 5 zwei δ_{OH_3} -Werte zugeordnet werden.

3) Das Ortho-Inkrement gilt nur für aromatische Verbindungen und muß über das vorerwähnte Inkrement für aromatische Substituenten hinaus für jede *o*-Stellung zweier Methylgruppen sowie für jeden an einen Benzolkern in *o*-Stellung kondensierten Ring einmal gesetzt werden. Letztere zeigen also gegenüber den ohne jedes Inkrement erscheinenden Verbindungen mit kondensierten hydroaromatischen Ringen, z. B. Dekalin, ein Gesamtinkrement von 1.6 Einheiten ($2\delta_{ar.} + \delta_{ortho}$), das im Falle des Naphthalins sogar doppelt angesetzt werden muß, weil jeder der Benzolkerne *o*-disubstituiert ist.

4) Sehr eigenartig und ohne erkennbare Ursache ist schließlich noch das Benzylinkrement für alle in α -Stellung zum Benzolkern befindlichen negativen Substituenten (Halogen, Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff), das ebenfalls über das Inkrement für aromatische Substitution hinaus anzuwenden ist. Es gilt in gleicher Weise auch für Verbindungen mit zwei α -ständigen Benzolkernen, wie z. B. für Benzophenon, und klingt nur allmählich und ungleichmäßig beim Übergang des Substituenten in die β - und γ -Stellung zum Benzolkern wieder ab.

Mit Hilfe dieser Atomsiedezahlen und Inkremente ist es nun möglich, die Siedezahlen und damit auch die Siedepunkte nicht allzu kompliziert gebauter organischer Verbindungen zu berechnen, indem man zunächst die Atom- bzw. Gruppensiedezahlen addiert und dann alle sich aus der Konsti-

tution ergebenden Inkremente hinzuzählt. In Tafel 4 sind die auf diese Weise berechneten Siedezahlen und Siedepunkte einer großen Reihe von organischen Verbindungen zusammengestellt, wobei die Auswahl innerhalb bestimmter, unten näher erläuterter Grenzen vollständig frei erfolgte:

Tafel.4.

Substanz	σ_{ber}	t_{ber}	t_{gef}	Substanz	σ_{ber}	t_{ber}	t_{gef}
1) Kohlenwasserstoffe				<i>trans</i> - β -Butylen	7.15	6	6
Cyclohexan	12.30	78	81	α -Penten	9.20	30	31
Cyclopentan	10.25	47	51	Di-allyl	10.90	57	60
Cyclobutan	8.20	13	12	2) Halogenverbindungen			
<i>m</i> -Dimethyl-cyclo-				Methylchlorid	6.2	-24	-24
hexan	15.70	123	119	Äthylchlorid	8.25	14	13
<i>p</i> -Menthan	19.45	168	169	<i>n</i> -Hexylchlorid	16.45	132.5	134.5
Pinan	18.85	161	166	1-Chlor-propylen ...	9.95	42	36
Camphan	18.25	154	160	Benzylchlorid	20.50	179	179
<i>trans</i> -Dekalin	20.50	179	185	Äthylbromid	9.75	39	38.5
Isobutan	7.15	-6	-10	<i>n</i> -Butylbromid	13.85	99	100
2-Methyl-butan	9.20	30	28	1-Brom-propylen ..	11.45	65	60
Tetramethylmethan ..	8.25	14	10	<i>trans</i> - α -Brom-1-			
2-Methyl-hexan	13.30	91.5	90	butylen	13.50	94	95
3-Methyl-hexan	13.30	91.5	92	Brombenzol	18.85	161	156
3-Äthyl-pentan	13.30	91.5	93	Methyljodid	10.15	45	42
2.2-Dimethyl-pentan	12.35	78	78	Äthyljodid	12.20	76	72
2.4-Dimethyl-pentan	12.95	86.5	83	<i>n</i> -Hexyljodid	20.40	178	177
2.5-Dimethyl-hexan	15.00	114	109	Jodbenzol	21.30	188	188
2.2.4-Trimethyl-				3) Äther			
pentan (Iso-octan)	14.05	102	99	Diäthyläther	9.25	31	34.5
Benzol	12.30	78	80	Di- <i>n</i> -butyläther ...	17.45	144.5	141
Toluol	14.55	108	110	Äthyl-hexyl-äther ..	17.45	144.5	137
<i>p</i> -Xylol	16.80	136.5	136	Äthyl-isopropyl-			
<i>m</i> -Xylol	16.80	136.5	139	äther	10.95	58	54
<i>o</i> -Xylol	17.30	143	144	Äthyl- <i>tert.</i> butyl-			
Isopropylbenzol				äther	12.05	74	68
(Cumol)	18.30	154.5	153	Benzyl-äthyl-äther ..	21.50	190	188
Mesitylen	19.05	163	163	4) Aldehyde und Ketone			
Hemimellithol	20.05	175	176	Propionaldehyd ...	10.00	43	47
<i>n</i> -Butylbenzol	20.70	182	180	Butyraldehyd	12.05	74	75
<i>tert.</i> Butylbenzol ...	19.40	167	168	Capronaldehyd	16.15	128	128
Durol (1.2.4.5)	22.30	198	194	Önantaldehyd	18.20	153	155
Isoduro (1.2.3.4) ..	22.80	204	204	Benzaldehyd	20.20	176.5	179
Pentamethylbenzol ..	25.55	232	230	Methyl-äthyl-keton ..	12.05	74	79
Mellithol	28.80	263	264	Diäthylketon	14.10	102	103
Hydrinden	20.05	175	177	Methyl-propyl-ke-ton	14.10	102	102
Tetralin	22.10	197	206	Methyl- <i>n</i> -amyl-ke-ton	18.20	153	151
Naphthalin	23.70	214	218	Tetrahydrocarvon ..	24.00	217	222
Acenaphthen	29.90*)	274	270	Campher	22.80	204	209
<i>m</i> - und <i>p</i> -Cymol ..	20.55	180	177	Acetophenon	22.25	198	202
Äthylen	3.05	-98.5	-102				
Propylen	5.10	-47	-47				
α -Butylen	7.15	-6	-6				

*) = $12\sigma_0 + 6\delta_{\text{ar}} + 4\delta_{\text{ortho}}$.

Tafel 4 (Fortsetzung).

Substanz	σ_{ber}	t_{ber}	t_{gef}	Substanz	σ_{ber}	t_{ber}	t_{gef}
<i>p</i> , <i>p'</i> -Dimethyl- benzophenon	37.90	342	339	Benzonitril**)	22.05	196.5	191
Naphthyl-phenyl- keton	44.80	396	398	Naphthonitril**)	33.45	305	305
				Benzyleyanid**)	25.20	228.5	234
5) Carbonsäuren und Derivate				6) Amine			
Essigsäure	14.90	113	117	Äthylamin	8.25	14.5	17
Propionsäure	16.95	138	141	Propylamin	10.30	48	49
<i>n</i> -Valeriansäure	21.05	186	187	<i>n</i> -Butylamin	12.35	78	77
Isovaleriansäure	20.70	180	177	<i>n</i> -Octylamin	20.55	180	180
Trimethyllessigsäure	19.75	171	164	Benzylamin	20.50	179	185
Capronsäure	23.10	207	205	Diäthylamin	10.60	52.5	56
Hexahydrobenzoesäure	25.50	230.5	231	Dipropylamin	14.70	110	110
Benzoessäure	27.15	248	249	Di- <i>n</i> -butylamin	18.80	160	160
Caprylsäure	27.20	248	237	Äthylpropylamin	16.65	135	138
Essigsäurehexylester	19.65	170	169	Tripropylamin	18.70	159	157
Essigsäurebenzylester	23.70	214	216	Diäthylisoamylamin	18.35	154	155
Propionsäureäthylester	13.50	94.5	99	Äthylpropyl- isobutylamin	18.35	154	146
Buttersäureäthylester	15.55	121	121	Tributylamin	24.85	225	216
Önanthensäureäthylester	21.70	192.5	188	7) Nitroverbindungen			
Benzoensäureäthylester	23.70	214	212	1-Nitro-butan	17.85	149	151
Benzoensäurebenzylester	35.95	326.5	323	1-Nitro-pentan	19.90	172.5	172.5
Bernsteinsäure- diäthylester	23.60	212	218	1-Nitro-hexan	21.95	195	194
Acetylchlorid	10.45	50	51	Nitrobenzol	22.85	204.5	207
Acetylbromid	11.95	73	77	8) Mercaptane und Thioäther			
Capronsäurechlorid	18.65	158	153-56	Äthylmercaptan	9.65	37.5	37
Capronsäurebromid	20.15	176	176	Propylmercaptan	11.70	69	68
Benzoensäurechlorid	22.70	203	198	<i>n</i> -Amylmercaptan	15.80	124.5	126
Benzoensäurebromid	24.20	218.5	218	Thiophenol	18.75	160	169
Propyleyanid	15.00	114	117	Benzylmercaptan	21.90	195	195
<i>n</i> -Butyleyanid	17.05	139.5	140	Diäthylsulfid	13.10	89	90
<i>n</i> -Hexyleyanid	21.15	187	184	Di- <i>n</i> -butylsulfid	21.30	188	182
				Di- <i>n</i> -amylsulfid	25.40	230	230
				Diphenylsulfid	31.30	286	297
				Phenyl-äthylsulfid	22.20	198	205

**) Eigenartigerweise erscheint das Benzyl-Inkrement nicht beim Benzo- und Tolunitril, wenn sich der Stickstoff in α -Stellung zum Benzolkern befindet, sondern erst beim Benzyleyanid, wenn die gesamte Nitrilgruppe α -ständig ist.

Die in den Tafeln 1—4 angeführten 170 Siedepunktsberechnungen (und etwa die gleiche Zahl weiterer berechneter Werte), von denen nur etwa 6% über 7° von den beobachteten Werten abweichen bei einer mehr als 40-proz. Übereinstimmung innerhalb $\pm 1^\circ$ und nahezu 70-proz. Übereinstimmung innerhalb $\pm 3^\circ$, zeigen eindeutig, daß die vermutete Additivität der Siedezahlen existiert und in einem ziemlich umfangreichen Gebiet streng erfüllt ist. Ja selbst Feinheiten der Konstitution lassen sich recht gut erkennen, wie etwa die Siedepunktsabnahme bei Verzweigungen oder in der Reihe Methan-Pinan-Camphan in Abhängigkeit von der Zahl

der endständigen Methylgruppen und quartären Kohlenstoffatome, sowie die Siedepunktsteigerung beim Übergang vom Dekalin über das Hydrinden bzw. Tetralin zum Naphthalin und Acenaphthen in Abhängigkeit von der Zahl der *o*-substituierten aromatischen Ringe.

II. Die Grenzen des Additivitätsgesetzes.

Weicht man jedoch von den bisher eingehaltenen einfachen Konstitutionsprinzipien weiter ab, so wird die Übereinstimmung weniger gut, um schließlich in einigen Fällen zu scheinbar völlig regellosen Werten überzugehen. Doch lassen sich diese Unstimmigkeiten auf nur wenige Ursachen zurückführen:

1) Die Molekülgestalt. Die beobachtete Additivität der Siedezahlen gilt streng nur für Kettenmoleküle, deren Atome in ihrer freien Drehbarkeit möglichst wenig eingeschränkt sind. Jede Abweichung von diesem Bauprinzip bedingt zumindest neue Inkremente, die aber durchaus nicht immer bei allen Verbindungen konstant sind.

So führt bekanntlich bereits die einfache Verzweigung zu einer Siedepunktserniedrigung, die aber nur bei endständigen Isopropyl- oder *tert.* Butylgruppen, nicht aber bei Verzweigung in der Mitte langer Ketten, genau durch die oben angegebenen Inkremente wiedergegeben wird. Aus diesem Grunde lassen sich z. B. die Siedezahlen der tertiären Amine nur relativ schlecht berechnen. Versuche, durch Berücksichtigung der Länge der Seitenkette zu besseren Werten zu gelangen, wurden bereits von Kinney durchgeführt, so daß hier darauf verzichtet werden kann.

Bei den Olefinen wirkt umgekehrt siedepunktserhöhend jede Abweichung der Molekülgestalt von der normalen Zickzackform einer aliphatischen Kette. Während z. B. Äthylen und alle *trans*-substituierten Olefine das in Tafel 3 angegebene negative Inkrement für die olefinische Doppelbindung zeigen, siedend häufig schon die 1.1-disubstituierten Olefine, vor allem aber nahezu alle *cis*-Verbindungen (auch bei *cis*-Verknüpfung zweier hydroaromatischer Ringe) höher, als die gesättigten oder gar die *trans*-Verbindungen. Die der *cis*-Stellung entsprechende Ringdoppelbindung führt beim Cyclobuten und -penten noch zu der erwarteten Siedepunktserniedrigung; vom Cyclohexen ab, wo die Kohlenstoffatome nicht mehr in einer Ebene liegen und bereits eine gewisse freie Drehbarkeit aufweisen, jedoch ebenfalls zu einer Siedepunktserhöhung. Schließlich wirkt, wie auch sonst häufig, der *cis*-Stellung analog die *o*-Stellung in aromatischen Verbindungen, wie aus dem in Tafel 3 angegebenen Ortho-Inkrement hervorgeht.

Weitere und im allgemeinen auch wesentlich größere Siedepunktserhöhungen treten ein, wenn man zu ganz starren linearen Molekülen übergeht, wie sie in der Polyacetylen- und Polyphenyl-Reihe, sowie in schwächerem Ausmaß auch in den linear kondensierten aromatischen Ringsystemen vorliegen. Die an den Enden derartiger Linear- oder auch Flächenmoleküle stehenden Methylgruppen wirken stark siedepunktserhöhend, doch wird dieser Effekt beim Übergang zu den entsprechenden Äthylverbindungen z. Tl. wieder aufgehoben, ja im Falle des Hexaäthylbenzols die 6 Ortho-Inkremente des Mellithols sogar wesentlich überkompensiert.

In Tafel 5 sind diese Verhältnisse an Hand einiger charakteristischer Beispiele wiedergegeben.

2) Der Abschirmeffekt. Weiterhin zeigen die Siedepunkte der in Tafel 4 nicht mit aufgenommenen Anfangsglieder aller Reihen größere Abweichungen von den berechneten Werten, weil die polaren Einflüsse und die siedepunktserhöhende Wirkung des assoziierenden Wasserstoffs durch die organischen Radikale eine gewisse, mit deren Größe asymptotisch zunehmende Abschirmung erfahren, so daß die Siedezahlen von Verbindungen mit derartigen „aktiven“ Gruppen im allgemeinen erst vom Äthyl- oder gar Pro-

Tafel 5.

Substanz	ober	tber	t _{gef}	t	Substanz	ober	tber	t _{gef}	t
<i>cis</i> -Butylen	7.2	-- 6	+ 3	-- 9	Dimethylacetylen	7.5**)	+ 1	+ 28	-- 2
Cyclopenten	9.9	+ 41	+ 44	-- 3	Diäthylacetylen ..	11.6**)	67	79	-- 1
Cyclohexen	11.95	73	84	-- 11	Dimethyldiacetylen	11.6**)	67	129	-- 6
Isobutylen	6.80	-- 13	-- 6	-- 7	Biphenyl	25.7	234	255	-- 2
Menthenecyclohexen	13.7	97	103	-- 6	Terphenyl	39.1	353	~400***)	-- 5
<i>cis</i> -Dekalin	20.5	179	193	-- 14	Anthracen	35.1	319	351	-- 3
<i>cis</i> -Bicyclo-octan ..	16.4	132	136	-- 4	Phenanthren	35.1	319	340	-- 2
Mellithol	25.8*)	235	264	-- 29	Chrysen	46.5	408	448	-- 4
Hexaäthylbenzol ..	38.1*)	344	298	+ 46	Picen	51.9	487	520	-- 3

*) Ohne Ortho-Inkrement. **) Hydrierte Verbindung. ***) Als Mittel versch. Literaturangaben

pylderivat ab konstant werden. Bei den besonders stark assoziierenden Alkoholen und Säureamiden nimmt diese Abschirmung auch bei den höheren Gliedern der homologen Reihen noch so stark zu, daß hier eine additive Berechnung der Siedezahlen überhaupt unmöglich wird.

Bei den in Tafel 4 ebenfalls nicht mehr mit aufgenommenen sekundären und tertiären Verbindungen wird die abschirmende Wirkung noch stärker, und man muß besondere Siedezahlen oder Inkremente einführen, wie es z. B. von Kinney vorgeschlagen wurde. Diese zusätzlich abschirmende Wirkung der sekundären und tertiären Radikale ist noch deutlich zu erkennen, wenn der aktive Substituent etwas weiter von der Verzweigungsstelle entfernt steht, wie z. B. aus den zahlreichen Isobutyl- und Isoamylverbindungen in Tafel 4 hervorgeht, die alle etwas tiefer siedend als berechnet.

Bei den zweiwertigen Gruppen ist von besonderem Interesse, daß sie beim Einbau in 5- und 6-gliedrige Ringe nahezu die gleiche Abschirmung zeigen, als wenn sie an zwei Methylgruppen gebunden wären. Die nicht benachbarten Ringatome können also infolge der von der aktiven Gruppe abgewandten Stellung nicht mehr abschirmend auf diese einwirken.

Im einzelnen ist der Grad der Abschirmung in Abhängigkeit vom jeweiligen organischen Radikal aus Tafel 6 zu entnehmen.

Bei den besonders stark siedepunktserhöhend wirkenden Substituenten ist das Additivitätsgesetz nur für eine mittlere Molekülgröße streng erfüllt, während die höheren Glieder der Reihe etwas tiefer siedend als berechnet: So zeigen z. B. die Nitroverbindungen und Carbonsäuren, sowie deren Ester und Nitrile in Verbindung mit mehr als 7 Kohlenstoffatomen mit wachsender Molekülgröße zunehmend zu niedrige Siedepunkte. Bei den zweiwertigen Gruppen, z. B. bei den Ketonen, tritt diese Erscheinung bereits oberhalb der Dipropylverbindung auf. Eine mögliche Ursache dieses, übrigens nur bei langen aliphatischen Ketten, niemals aber bei auch noch so hoch siedenden aromatischen Verbindungen beobachteten Effektes wird auf S. 802 diskutiert.

3) Der Dipoleffekt. Während in allen bisher besprochenen Fällen sich die Abweichungen von den berechneten Werten noch innerhalb relativ enger Fehlergrenzen halten, so daß, vielleicht mit Ausnahme der polycyclischen aromatischen Ringsysteme, auch ohne Berücksichtigung dieser Fehlermöglichkeiten noch Siedepunktsschätzungen innerhalb eines Bereiches von etwa $\pm 20^{\circ}$ möglich sind, ist der Einfluß der Dipoleigenschaften der Moleküle auf den Siedepunkt sehr verschiedenartig und macht häufig jede Berechnung unmöglich.

Tafel 6.

Aktive Gruppe	Gruppensiedezahl bei Besetzung mit					
	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	sek. Propyl	tert. Butyl
1) Einwertige Substituenten:						
—OH	9.70	8.6	7.9	7.35	7.15	6.15
—NH ₂	5.45	4.65	4.55	4.40	3.85	3.40
—COOH*) ..	14.35	13.5	13.4	13.2	12.85	12.6
—C≡N ...	10.9	10.05	9.4	9.2	9.1	7.85
—NO ₂	12.3	11.25	10.55	10.15	9.85	9.45
—SH	6.1	5.9	5.85	5.9	5.55	4.95
—Cl	4.5	4.45	4.40	4.5	4.15	4.1
—Br	6.0	6.0	6.0	6.1	5.60	5.35
	CH ₃ CH ₃	C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ C ₃ H ₇	als Ringglied eingebaut in		
				3-Ring**)	5-Ring**)	6-Ring

2) Zweiwertige Substituenten:

—O—	2.70	1.95	1.65	4.1	3.2	2.35
—S—	6.3	5.7	5.6	6.7	7.65	6.90
—NH—	4.45	3.3	3.1	6.65	4.85	4.15
=O in Oxo- verb.	5.4***)	4.6	3.7	—	6.05	6.20

*) Hier wurde mit der Ameisensäure, nicht erst mit der Essigsäure begonnen.

**) Über die Ursachen der hier z. Tl. besonders hohen Siedezahlen vergl. S. 804.

***) Mit Hilfe dieses Wertes kann man auch den Siedepunkt des Form- und Acetaldehyds berechnen, wenn man das Aldehydkohlenstoffatom als endständig betrachtet, d. h. ihm das Inkrement δ_{CH_3} ein- bzw. beim Formaldehyd 2-mal zuordnet.

So steigt z. B. schon beim Vorhandensein nur eines Dipols im Molekül die Siedezahl des Sauerstoffs in Abhängigkeit vom Dipolmoment von 0.405 im elementaren Sauerstoff über die in Tafel 3 und 6 angegebenen Werte auf etwa 10 im Triäthylphosphinoxid an. Noch komplizierter werden die Verhältnisse, wenn sich die Dipolmomente mehrerer Gruppen überlagern. Hier kann der Sauerstoff und das Fluor u. U. sogar scheinbar negative Siedezahlen annehmen, d. h. der Ersatz von Wasserstoff oder die Besetzung ungebundener Elektronenpaare durch diese Elemente wirkt siedepunktserniedrigend. Als Beispiel hierfür sind im folgenden einige Reihen von Verbindungen mit abnehmenden Siedepunkten angeführt, in denen bei jedem Schritt jeweils Wasserstoff oder eine unpolare Gruppe durch eine polare Gruppe von normalerweise höherer Siedezahl ersetzt wird:

- 1) F₂C=O (—85°) ← H₂C=O (—21°) → O=C=O (—78°³⁾;
- 2) F₂CHal₂ ← FHCHal₂ ← H₂CHal₂ → O=CHal₂;
- 3) (CH₃)₂C=O (56°) → CH₃COOCH₃ (56°) → CH₃COCl (51°) → Cl₂C=O (—8°);
- 4) CH₃NO₂ (101°) → CH₃ONO₂ (65°) → O₂N—NO₂ (21°) → NO₂Cl (—15°) ← NOCl (—6°);
- 5) (CH₃)₂SO₂ (238°) → (CH₃O)₂SO₂ (189°) → SO₂Cl₂ (69°) ← SOCl₂ (76°);
- 6) CH₃C≡N (82°) → Cl—C≡N (13°) → N≡C—C≡N (—21°).

Diese großen Unregelmäßigkeiten und vor allem das Auftreten negativer Siedezahlen, die zunächst scheinbar gegen das Prinzip der Additivität sprechen, sind ohne Zweifel darauf zurückzuführen, daß sich die Dipolmomente der

³⁾ Siedepunkt des flüssigen CO₂.

verschiedenen Molekülteile und damit auch ihr Einfluß auf die Siedezahl vektoriell und nicht absolut addieren, wodurch die Verhältnisse sehr kompliziert werden. Es soll im dritten Teil dieser Abhandlung versucht werden, wenigstens die einfachsten dieser Fälle der Berechnung zugänglich zu machen.

4) Konstitutive Einflüsse. Schließlich hängt der Siedepunkt zuweilen auch in nicht direkt erkennbarer Weise vom Bindungszustand der charakteristischen Gruppen ab. Doch erreichen auch hier die beobachteten Abweichungen nur in einem Fall wesentlich größere Werte als $\pm 20^\circ$. Offensichtlich konstitutive Einflüsse wurden in folgenden 7 Fällen beobachtet.

1) Die Vinylhalogenide und in geringerem Maße auch Chlorbenzol zeigen wesentlich niedrigere Siedepunkte, als auf Grund der in Tafel 3 angegebenen Atomsiedezahl des Halogens zu erwarten wäre. Eigenartigerweise verschwindet dieser Effekt wieder, wenn man von den Vinyl- zu den Propenyl- und 1-Butenyl-halogeniden übergeht. Er ist also auf die Vinylgruppe selbst beschränkt.

2) Allylverbindungen zeigen nicht das negative Inkrement der Doppelbindung, sondern ein dem Benzylinkrement analoges schwach positives Inkrement.

3) Konjugierte Doppelbindungen verhalten sich unterschiedlich. Während beim Butadien und Isopren gegenüber den gesättigten Verbindungen fast überhaupt kein Inkrement zu beobachten ist, siedeten fast alle Verbindungen mit konjugierten olefinischen und Carbonyldoppelbindungen, z. B. sämtliche Croton- und Acrylverbindungen, wesentlich höher als berechnet.

4) Zahlreiche aromatische Verbindungen (z. B. Phenole, Phenoläther und Amine) siedeten unerwartet hoch. So hat Anilin im Gegensatz zu den aliphatischen Aminen einen höheren Siedepunkt als die Hydroxylverbindung Phenol. Dieser Effekt kann nicht auf eine stärkere Wasserstoffassoziation im Anilin zurückgeführt werden, denn das tertiäre Dimethylanilin siedet, ebenfalls im Gegensatz zur aliphatischen Reihe, sogar noch höher als das primäre Anilin. Möglicherweise sind auch die anormal hohen Siedepunkte der *N*-Dimethyl-carbonsäureamide auf den gleichen Effekt zurückzuführen.

5) Im Gegensatz zu den 3- bis 6-gliedrigen Cycloparaffinen siedeten die höheren Glieder dieser Reihe um etwa 10—25° höher als berechnet⁴⁾.

6) Etwa die gleiche Siedepunktserhöhung tritt bei zahlreichen ω, ω' -disubstituierten Paraffinen auf, z. B. bei allen Tri-, Tetra- und Pentamethylen-dihalogeniden, -diaminen und -dinitrilen, obgleich bei diesen Verbindungen an sich eine zumindest teilweise Aufhebung des Dipoleinflusses durch vektorielle Addition und damit eine Siedepunktsenkung zu erwarten wäre.

7) Am interessantesten sind schließlich die Lactone und verwandte cyclische Verbindungen. So sollten Butyrolacton und Bernsteinsäureanhydrid ähnliche Siedepunkte zeigen, wie die aus den gleichen Atomen bzw. Atomgruppen aufgebauten kettenförmigen Verbindungen Äthylacetat und Essigsäureanhydrid. Sie siedeten aber beide um über 120° höher, entsprechend einer Siedezahldifferenz gegenüber dem berechneten Wert von etwa 10 Einheiten. Weitere Beispiele dieser Art sind Pyrrolidon, das etwa 50° höher siedet als *N*-Äthyl-acetamid, ferner Lactid, Maleinsäureanhydrid usw. Die Ursache dieses eigenartigen „Lactoneffektes“ liegt noch vollständig im Dunkeln.

Die vorstehenden Einschränkungen bringen ohne Zweifel eine gewisse Entwertung der praktischen Anwendbarkeit des Additivitätsgesetzes mit sich, denn wollte man für alle diese Fälle besondere Inkremente einführen, wie Kinney es z. Tl. vorgeschlagen hat, so würden die Verhältnisse viel zu kompliziert werden. Aber es ist auch gar nicht immer notwendig, zur Siedepunktsberechnung von den Atomsiedepunktszahlen auszugehen, die Siedezahl also aus den kleinsten Einheiten aufzubauen, sondern man kann in viel

⁴⁾ Vergl. a. Kinney, Fußn. 2.

Tafel 7.

Substanz	Art der Berechnung*)	ber.	t _{ber.}	t _{gef.}
β-Naphthylamin	σAnilin + σNaph — σBz	32.60	298	306
Bis-β-naphthylamin	σDiphenylamin + 2(σNaph — σBz)	56.40	477	471
β-Naphthol	σPhenol + σNaph — σBz	32.25	294	286
Nerolin	σAnisol + σNaph — σBz	29.90	274	274
Isochinolin	σPy + σNaph — σBz	26.80	244	241
Chinazolin	σPyrimidin + σNaph — σBz	27.45	250	243
Indol	σPyrrol + σNaph — σBz	28.00	256	254
Thionaphthen	σThiophen + σNaph — σBz	24.40	221	221
Inden	σCy-dien + σNaph — σBz	21.50	190	181
Acridin	σPy + σFluoren — σCy-dien	37.45	339	346
Carbazol	σPyrrol + σFluoren — σCy-dien	38.65	348	355
Diphenylenoxyd	σFuran + σFluoren — σCy-dien	31.60	289	288
Benzidin	σBiphenyl + 2(σAnilin — σBz)	44.90	396	401
γ, γ'-Bipyridyl	σBiphenyl + 2(σPy — σBz)	33.30	303	305
β, β'-Binaphthyl	σBiphenyl + 2(σNaph — σBz)	51.20	444	452
Fluoren	σBiphenyl + σOH ₂ + 2δ _{ar} + 2δ _o	32.05	293	294
9.10-Dihydro-phenanthren.	σBiphenyl + 2σOH ₂ + 2δ _{ar} + 2δ _o	34.10	311	313
Phenanthren	σBiphenyl + 2σCH ₃ + 6δ _{ar} + 4δ _o	37.70	338	340
Picen	σTerphenyl + 4σOH ₂ + 12δ _{ar} + 8δ _o	64.20	528	520
p-Dibrom-benzol	2σBrombenzol — σBz	24.35	220	219
p-Chlor-phenol	σChlorbz + σPhenol — σBz	24.55	222	217
p-Phenylendiamin	2σAnilin — σBz	29.45	269	267
p-Anisidin	σAnilin + σAnisol — σBz	26.80	244	240
p-Benzyl-phenol	σDiphenylmethan + σPhenol — σBz	36.60	332	325
Resorcinmonomethyläther.	σPhenol + σAnisol — σBz	26.45	241	244
p-Anethol	σPropenylbenzol + σAnisol — σBz	26.00	237	235
p-Tolualdehyd	σBenzaldehyd — σToluol — σBz	22.70	204	204
p-Cuminaldehyd	σBenzaldehyd — σCumol — σBz	26.20	239	237
γ-Methoxy-pyridin	σPy + σAnisol — σBz	21.00	185	191
9-Phenyl-acridin	σ9-Phenylanthracen + σAcridin — σAnth	47.00	412	404
Propenylbenzol	σStyrol + σCH ₂	19.55	169	176
ω-Nitrostyrol	σStyrol + σNitroäthylen — σÄ	28.45	260	250-60
Zimtsäure	σStyrol + σAcryl-säure — σÄ	31.80	291	300
Phoron	2σMes — σAceton	21.75	193	197
Citral	σTri + σMes — σCH ₂ — 2δ _{CH₃}	24.65	223	228
Cyclohexanon	σCyclohexan — σCy-on — σCy-an	18.40	156	157
α-Hydrindon	σHydrinden — σCy-on — σCy-an	26.10	238	244
Fluorenon	σFluoren — σCy-on — σCy-an	37.95	342	342
Methylchloroform	σChloroform + σCH ₂ — δ _q + δ _{CH₃}	12.25	77	75
Beuzotrichlorid	σChloroform — σBz — δ _{ar} — δ _q	23.55	212	214

*) Die Abkürzungen bedeuten: Ä = Äthylen; Anth = Anthracen; Bz = Benzol; Cy-an, Cy-en, Cy-dien und Cy-on = Cyclopentan-, penten-, -pentadien und -pentanon; Mes = Mesityloxyd; Naph = Naphthalin; Py = Pyridin; Tri = Trimethyläthylen; δ_q = δ quartär. C-Atom; δ_{ar} = δ arom. Subst.

größeren Ausmaß von der oben erwähnten Möglichkeit Gebrauch machen, die experimentell ermittelten Molekülsiedezahlen größerer Bauelemente zu addieren. Wählt man diese Vergleichsverbindungen so aus, daß sie in ihrer Konstitution der zu berechnenden Verbindung möglichst ähnlich sind und die bei der Addition der Atomsiedezahlen störenden Fehlerquellen ebenfalls enthalten, so werden diese bei der Berechnung eliminiert, und es ist möglich, die Siedepunkte einer großen Reihe von Verbindungen, die der direkten Berechnung nicht zugänglich sind, mit der gleichen Genauigkeit auszurechnen, wie es in Tafel 4 mit den einfachen Verbindungen geschehen ist.

Auch hierfür einige Beispiele:

1) Auf Grund des Additivitätsgesetzes sollte, unabhängig davon, ob man die Siedezahl des aromatischen Substituenten X im einzelnen aus den Atomsiedezahlen berechnen kann, die Gleichung gelten:



mit deren Hilfe man von den Benzolderivaten ausgehend ohne Schwierigkeit die Siedepunkte der entsprechenden β -Naphthylderivate berechnen kann, während die Siedetemperaturen der meistens sehr ähnlich siedenden α -Verbindungen infolge des hier stärkeren Abschirmeffekts im allgemeinen etwas schlechter wiedergegeben werden. Auch für die Berechnung der Siedepunkte der mit einem Benzolkern kondensierten einfachen Heterocyclen kann Gl. 7 verwandt werden (vergl. Tafel 7); sie versagt lediglich bei einigen kondensierten Systemen mit mehreren Heteroatomen, z. B. dem Indazol, Benzthiazol und Chinoxalin.

2) Andere Anwendungsmöglichkeiten von Gl. 7 sind aus Tafel 7 zu ersehen. Sehr bequem ist vor allem die angeführte Berechnung der disubstituierten Benzolderivate, namentlich wenn die Substituenten selbst infolge eines unbekanntem aromatischen Effekts der Berechnung unzugänglich sind, wie z. B. im Anisidin. Ausgenommen sind hier nur die Orthoverbindungen und zuweilen die Kombination von Substituenten mit starkem Wasserstoff- oder Dipoleffekt, wie z. B. im Hydrochinon, Resorcin, Chlorpyridin, Nitrobenzaldehyd usw., bei denen sowohl Abweichungen nach unten als auch nach oben vorkommen.

3) Weiterhin kann man die Siedezahlen auch nur teilweise aus den Molekülsiedezahlen bekannter Verbindungen, z. Tl. aber auch aus den oben angeführten Atomsiedezahlen und Inkrementen berechnen. Ein derartiges kombiniertes Verfahren ist erforderlich, wenn die zum Vergleich herangezogenen Verbindungen nicht die gleiche Kohlenstoffzahl haben, wie die zu berechnende Substanz, wenn Kohlenstoffatome das eine Mal tertiär oder sekundär, das andere Mal primär oder quartär sind usw. Auch hierfür sind in Tafel 7 einige Beispiele angeführt.

In Tafel 7 sind einige auf diese Weise durchgeführte Siedepunktsberechnungen wiedergegeben, die, ohne Anspruch auf Vollständigkeit, nur einen Einblick in die zahlreichen sich hier bietenden Möglichkeiten geben sollen. Insbesondere eignet sich dieses Verfahren für die schnelle Berechnung hoch- und höchstsiedender Substanzen.

III. Weitere Entwicklungsmöglichkeiten.

Ähnlich wie bei andern additiven Molekulareigenschaften ist es auch bei den Siedezahlen möglich, aus den beobachteten Abweichungen von der Additivität Rückschlüsse auf den Einfluß der Konstitution auf die Siedeeigenschaften zu ziehen. Einige der sich hier bietenden Möglichkeiten sollen im folgenden kurz diskutiert werden, wobei jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen sei, daß es sich noch keinesfalls um eine endgültige Lösung der angeschnittenen Probleme handeln kann, sondern lediglich um Hinweise, in welcher Richtung sich die beobachteten Gesetzmäßigkeiten auswerten lassen.

1) Der Einfluß des Molekularvolumens. Die eigenartige Sonderstellung des Methans und auch des primären Kohlenstoffs, die in einem negativen Inkrement gegenüber dem sekundären und tertiären Kohlenstoff zum Ausdruck kommt, obgleich jede Abschirmung der Assoziationskräfte des Methans durch Nachbaratome ausgeschlossen ist, legt die Möglichkeit nahe, daß hier die Erniedrigung der Assoziationskräfte und damit der Siedezahlen durch den gegenüber den höheren Paraffinen vergrößerten zwischenmolekularen Abstand der schweren Atome bedingt wird. Als Maß für diesen Abstand kann man in erster Näherung das jeweilige Atomvolumen (im Sinne von Raumbeanspruchung im intermolekularen Verband) ansehen bzw., da die schweren Atome durch den an sie gebundenen Wasserstoff ebenfalls auseinandergedrängt werden, das Volumen der schweren Atome einschließlich sämtlicher an sie gebundenen Wasserstoffatome, dem die Siedezahl antibath verlaufen sollte. Diese Vermutung hat sich bestätigt, und zwar scheint direkt umgekehrte Proportionalität beider Größen vorzuliegen, so daß, wenn man mit A_x den eigentlichen, vom Molvolumen unabhängigen Siedekoeffizienten des Atoms oder der Gruppe X und mit V_x deren Atom- bzw. Gruppenvolumen beim Siedepunkt bezeichnet, für σ_x die Gleichung

$$\sigma_x = A_x/V_x \quad (8)$$

gilt. Setzt man nun diesen Wert in Gl. 5 ein, so erhält man unter der Annahme, daß das Inkrement der Methylgruppe ausschließlich durch ihre größere Raumbeanspruchung bedingt ist, für die Paraffinsiedepunkte die nur noch die eine Konstante A_G enthaltende Beziehung

$$\sigma_{\text{Paraffin}} = \frac{(n-2)A_G}{V_{\text{OH}_2}} + \frac{2 \cdot A_G}{V_{\text{OH}_3}}, \quad (9)$$

die aber infolge der Nichtkonstanz des Volumens der CH_2 -Gruppe nur schwer auszuwerten ist. Doch kann man sie, da allgemein der Ausdruck

$$\frac{n-x}{a} + \frac{x}{b}$$

für nahe beieinanderliegende a- und b-Werte \approx

$$\frac{n^2}{(n-x)a} + x b$$

wird, bei dem geringen Volumunterschied der CH_2 - und CH_3 -Gruppe durch die praktisch gleichwertige Näherungsformel

$$\sigma_{\text{Paraffin}} = \frac{n^2 \cdot A_G}{V_{\text{Paraffin}}} \quad (9a)$$

ersetzen, die man, nach Ersatz der im allgemeinen nur schwer zugänglichen Konstante A_G durch die Siedezahl des Methans auf Grund von Gl. 8, auch in der zuweilen praktischeren Form

$$\sigma_{\text{Paraffin}} = \sigma_{\text{OH}_4} \cdot n^2 \cdot \frac{V_{\text{OH}_4}}{V_{\text{Paraffin}}} \quad (9b)$$

schreiben kann.

Gl. 9a gibt für $A_G = 46.15$ die Paraffinsiedepunkte ganz ausgezeichnet wieder (Tafel 1), insbesondere kommt der Methanwert im Gegensatz zu allen andern Berechnungsverfahren erstmalig richtig heraus. Der Einfluß des Wasserstoffs auf die Siedeeigenschaften der Paraffine erscheint also infolge seiner geringen Assoziationskräfte nicht im Zähler, wohl aber auf Grund seiner Raumbeanspruchung im Nenner, und damit findet die Tatsache, daß

das wasserstoffreiche Methan und auch die CH_3 -Gruppe eine niedrigere Siedezahl haben, als die wasserstoffarme CH_2 -Gruppe, eine befriedigende Erklärung.

Die Nichterfüllung von Gl. 4 bei den über 250° siedenden Paraffinen scheint auf Grund dieser Ergebnisse in erster Linie darauf zurückzuführen zu sein, daß in diesem Gebiet keine Konstanz der Siedepunktvolumina mehr vorliegt, und die Raumbanspruchung der CH_2 -Gruppe bei den hochsiedenden Paraffinen langsam zunimmt. Vielleicht sind auf den gleichen Effekt auch die auf S. 796 beschriebenen anomal niedrigen Siedepunkte der höher molekularen Ketone, Nitrile, Carbonsäuren usw. zurückzuführen, doch liegen für diese Verbindungen keine genauen Siedepunktdichten vor, um diese Vermutung bestätigen zu können.

Für die Nachprüfung einer Allgemeingültigkeit der bei den Paraffinen beobachteten Molvolumenbeziehung war es sehr störend, daß die Siedepunktdichten nur von relativ wenigen Verbindungen bekannt sind. Um hier wenigstens einige orientierende Betrachtungen anstellen zu können, wurden die in der Literatur angegebenen Dichtewerte nach folgendem empirischen Näherungsverfahren auf die Siedepunktdichten umgerechnet:

Die von R. Lorenz aufgefundene Beziehung, daß Nullpunkts- und Siedepunktdichte bei fast allen Substanzen in nahezu dem gleichen Verhältnis stehen, legt die Vermutung nahe, daß entsprechend auch gleich große prozentuale Abweichungen von der absoluten Siedetemperatur bei allen Substanzen annähernd gleiche prozentuale Dichteänderungen hervorrufen. Das ist bei zahlreichen organischen und anorganischen Verbindungen auch tatsächlich der Fall, und zwar beträgt die prozentuale Dichteänderung im allgemeinen $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$, im Mittel etwa $\frac{2}{5}$ der prozentualen Temperaturänderung, so daß man für die Siedepunktdichte (D_s) in Abhängigkeit von der bei der absoluten Temperatur T bestimmten Dichte D_T die Beziehung:

$$D_s = D_T \cdot \left(1 - 0.4 \cdot \frac{T_s - T}{T_s} \right) \quad (10)$$

erhält, die die Dichteänderung in den meisten Fällen mit einer etwa 10-proz. Genauigkeit und damit die Dichte selbst bei nicht allzu großer Extrapolation innerhalb einer Fehlergrenze von 2 bis höchstens 3% wiedergibt. Mit Hilfe dieser Gleichung wurden sämtliche eingeklammerten Dichtewerte der folgenden Tafeln berechnet.

Versucht man nun, unter Zugrundelegung der so gefundenen Siedepunktvolumina mit Hilfe von Gl. 9a die Siedepunkte der Glieder weiterer homologer Reihen flüchtiger Hydride zu berechnen, so ergeben sich, wie im einzelnen aus Tafel 8 hervorgeht, ebenfalls sehr schön übereinstimmende Werte, ja selbst der Siedepunkt des elementaren Schwefels läßt sich aus dem des Schwefelwasserstoffs einigermaßen richtig⁵⁾ berechnen. Ein völliges Versagen von

Tafel 8.

Silane ($A_{Si} = 153$)				Schwefelverbindungen ($A_S = 155$)				Borane ($A_B = 52.2$)			
	D_s	T_{ber}	t_{gef}		D_s	t_{ber}	t_{gef}		D_s	t_{ber}	t_{gef}
SiH_4	(0.557)	-110	-112	H_2S	0.964	-60	-60	B_2H_6	(0.492)	-93	-93
Si_2H_6	(0.675)	-13	-15	H_2S_2	1.27	-73	-75	B_4H_{10}	(0.519)	-14	-18
Si_3H_8	(0.695)	+49	+53					B_5H_9	(0.566)	67	57
Si_4H_{10}	(0.730)	109	109	S_8	1.48	484	444	B_6H_{10}	(0.619)	120	107
								$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	(0.707)	275	213

⁵⁾ Die Abweichung vom berechneten Wert ist hier wohl hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß der elementare Schwefel im Gegensatz zum Schwefelwasserstoff kein Dipolmoment aufweist.

Gl. 9a wurde bisher lediglich beim $B_{10}H_{14}$ (und wahrscheinlich auch beim B_6H_{10} , vergl. Tafel 2) beobachtet, und ist hier wohl in erster Linie auf die andersartige Molekülform (starre Stabmoleküle) zurückzuführen.

Danach scheint Gl. 8 tatsächlich einen größeren Gültigkeitsbereich zu besitzen, und es erweist sich die oben abgeleitete Formulierung der Additivität der Siedezahlen als eine vereinfachte Form dieses allgemeinen Gesetzes, die nur unter der Voraussetzung gilt, daß auch die Additivität der Atomvolumina streng erfüllt ist, was im allgemeinen bei allen organischen Verbindungen der Fall ist. Bei Verwendung von Gleichungen 8—9b kann man aber diese Einschränkung fallen lassen und kommt so zu einer wesentlichen Erweiterung des Anwendungsbereiches der additiven Siedepunktsberechnung. So ist es z. B. jetzt möglich, von der Gruppensiedezahl irgendeiner Atomgruppe in einer organischen Verbindung ausgehend, den Siedepunkt der Wasserstoffverbindung dieser Atomgruppe, die meistens unter ziemlicher Volumenvermehrung entsteht, zu berechnen. In Tafel 10 sind einige derartige Berechnungen durchgeführt, aus denen man ersieht, daß hierbei im allgemeinen nahezu die gleiche Fehlergrenze erreicht wird, wie in den Tafeln 1—4. Lediglich beim Jodwasserstoff und der Berechnung des Schwefelwasserstoffs aus dem Dimethylsulfid ist die Übereinstimmung weniger gut. Ohne Berücksichtigung der Siedepunktvolumina ergeben sich dagegen weit größere Abweichungen.

Tafel 9.

Organ. Verbindung ...	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-$	CH_2Cl	CH_2Br	CH_2J	CH_2SH	$(\text{CH}_2)_2\text{S}$
σ_x (in organ. Verb.) ...	1.70	2.05	4.50	6.00	8.20	6.10	6.30
V_x (in organ. Verb.) ...	26.50 *)	22.0 *)	24.5	28.1	37.2	27.7	22.6
Wasserstoffverb.	CH_4	CH_4	HCl	HBr	HJ	H_2S	H_2S
V_{HX}	38.6	38.6	31.0	37.5	46.0	35.4	35.4
$\sigma_{\text{HX}} \text{ ber.} = \sigma_x \cdot V_x / V_{\text{HX}}$	1.16	1.17	3.55	4.50	6.62	4.76	4.00
$t_{\text{HX}} \text{ ber.} \left\{ \begin{array}{l} = \sqrt{\sigma_x} \dots \\ = \sqrt{\sigma_{\text{HX}} \text{ ber.}} \end{array} \right.$	—14.3	—130	—61	—28	—13	—26	—22
$t_{\text{HX}} \text{ gef.} \dots \dots \dots$	—16.5	—164	—84.5	—61	—15	—55	—72
$t_{\text{HX}} \text{ gef.} \dots \dots \dots$	—164	—164	—83	—67	—36	—60	—60

*) Aus der zwischen Prop. n und Octan ziemlich konstanten Differenz der Molekularvolumina beim Siedepunkt berechnet.

Die in den Tafeln 3 bzw. 5 angegebenen Atomsiedezahlen der einfachen organischen Funktionen erhalten damit eine ganz bestimmte physikalische Bedeutung: Sie stellen nicht, wie die Atomsiedepunktszahlen Kinneys, irgendwelche Rechengrößen dar, sondern sie sind die auf das Atomvolumen in der organischen Verbindung umgerechneten Siedezahlen der Wasserstoffverbindungen dieser Funktionen, so daß sich, wie auf S. 790 bereits angedeutet, die Molekülsiedezahl einer Verbindung grundsätzlich aus experimentell bestimmmbaren Größen additiv zusammensetzt. Weiterhin geht aus diesen Werten eindeutig hervor, daß in allen in Tafel 9 genannten Wasserstoffverbindungen keine irgendwie ins Gewicht fallende Wasserstoffassoziation stattfindet.

b) Dipolmoment und Siedepunkt. Um den Einfluß des Dipolmomentes einer Atomgruppe auf die Siedezahl untersuchen zu können, muß

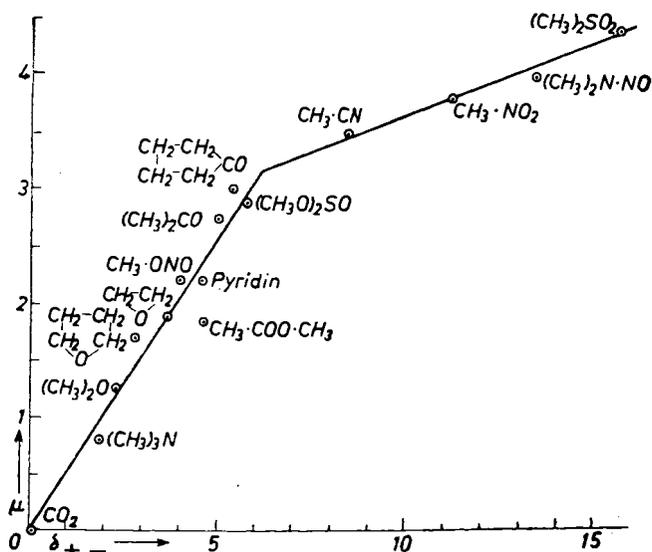
zwischen den normalen van der Waalschen Assoziationskräften und der durch das Dipolmoment bedingten zusätzlichen Assoziation scharf unterschieden werden. Zu diesem Zweck wird für die folgende Betrachtung die normale Atom- oder Gruppensiedezahl der polaren Substituenten nochmals unterteilt in die ausschließlich auf die eigentlichen Assoziationskräfte zurückzuführende „van der Waalsche Siedezahl“ und das durch den Dipol zusätzlich bedingte „Dipolinkrement“ (δ_+ δ_-).

Die van der Waalsche Siedezahl erhält man aus Verbindungen, die das betreffende Element unpolar gebunden enthalten, am besten aus den freien Elementen. So errechnet sich z. B. für Sauerstoff der Wert $\sigma_{\text{O}} = 1/2$, $\sigma_{\text{O}_2} = 0.405$, für Stickstoff: $\sigma_{\text{N}} = 1/2$, $\sigma_{\text{N}_2} = 0.3$, für Fluor: $\sigma_{\text{F}} = 1/2$, $\sigma_{\text{F}_2} = 0.36$ usw. Das Dipolinkrement ist demgegenüber gleich der Differenz der beobachteten Molekularsiedezahl und der Summe aller van der Waalschen Atomsiedezahlen, also für Dimethyläther z. B. gleich: $\sigma_{(\text{OH}_2)_2\text{O}} (6.15) - 2 \sigma_{\text{OH}_2} (3.4) - \sigma_{\text{O}} (0.4) = 2.35$. Die günstigsten Bedingungen für das Studium des Dipolinkrements liegen vor bei Atomen mit kleiner van der Waalscher Atomsiedezahl, also vor allem bei den Elementen der ersten Reihe des Periodischen Systems, da hier die infolge der Unmöglichkeit der gegenseitigen Abgrenzung der Atomvolumina unvermeidlichen Fehler bei der Bestimmung der van der Waalschen Siedezahlen vernachlässigt werden können. Die folgende Betrachtung beschränkt sich daher ausschließlich auf Verbindungen mit Sauerstoff und Stickstoff als negative Komponente unter Vernachlässigung der Molekularbeziehung.

Versucht man nun das so definierte Dipolinkrement in eine nähere Beziehung zu dem elektrischen Dipolmoment des Moleküls zu bringen, so ergeben sich sofort zwei weitere Schwierigkeiten: 1) Zeigt die Siedezahl gerade der polaren Substituenten einen nicht zu vernachlässigenden Abschirmeffekt (vergl. Tafel 5), der, da die van der Waalschen Siedezahlen, wie z. B. die des Kohlenstoffs in den Paraffinen, nahezu konstant sind, in erster Linie durch Abschirmung des Dipolinkrements zustandekommt. Eine derartige Abschirmung erfährt aber das elektrische Dipolmoment nicht, oder nur in geringem Maße, 2) Sinkt das Dipolmoment bei der vektoriellen Addition zweier entgegengesetzt gleich großer Teildipole eines Moleküls (z. B. im Dioxan, *p*-Dichlorbenzol, Dicyan usw.) stets auf 0 ab, nicht aber das Dipolinkrement der Siedezahlen, und zwar offenbar aus dem Grunde, weil die Entfernungen, auf die sich die Moleküle in der Flüssigkeit nähern, nicht mehr als groß angesehen werden können gegenüber dem gegenseitigen Abstand der Teildipole in diesen Molekülen, so daß letztere als getrennte Dipole wirken.

Unter diesen Umständen wurde die Auswahl der im folgenden miteinander verglichenen Verbindungen in der Weise getroffen, daß die den Dipol enthaltenden Atomgruppen ausschließlich an Methylgruppen gebunden sind oder im Ring stehen, die Abschirmung also möglichst gering und gleichmäßig ist und daß im Falle der vektoriellen Addition zweier Teildipole diese von einem Zentralatom ausgehen, also räumlich möglichst benachbart sind. Sind beide Bedingungen erfüllt, dann ordnen sich die Dipolinkremente der Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen gegenüber den in der Literatur angegebenen elektrischen Momenten eindeutig auf einem Kurvenzug an, der, ohne daß eine physikalische Deutung im Augenblick bereits möglich ist, vielleicht am besten durch zwei sich schneidende Gerade wiedergegeben wird (Abbild. 1).

Weiterhin geht aus Abbild. 1 sehr schön hervor, daß die in einen Ring eingebauten polaren Funktionen (Äthylenoxyd, Tetrahydrofuran, Cyclopentanon, Pyridin usw.) anomal hohe Dipolmomente aufweisen und dadurch die in diesen Verbindungen beobachteten anomal großen Atomsiedezahlen (Tafel 5) bedingen. Auch der gegenüber dem



Abbild. 1.

Acetonitril auffallend niedrige Siedepunkt der freien Blausäure ist auf deren wesentlich geringeres Dipolmoment zurückzuführen, doch ordnet sich das Inkrement der Blausäure selbst infolge der fehlenden abschirmenden Wirkung der Methylgruppe nicht auf der angegebenen Kurve an.

Der Grad der gegenseitigen Aufhebung der Dipolinkremente bei weiter voneinander entfernt stehenden polaren Gruppen ergibt sich aus der in Tafel 10 erfolgten Gegenüberstellung der Siedeeigenschaften einiger Verbindungen, die alle nahezu das Dipolmoment 0 zeigen oder auf Grund ihrer Konstitution erwarten lassen.

Tafel 10.

	Normale Addition der Dipolinkremente		Vektorische Addition der Dipolinkremente (= Aufhebung)		t _{gef}
	σ _{ber}	t _{ber}	σ _{ber}	t _{ber}	
O=C=O	12.9	+86	3.7*)	-81	-78
O=C=C=C=O	17.8	149	9.5	+35	+7
N≡C-C≡N	21.8	193	5.0**)	-49	-21
Pyrazin	20.15	176	8.8	+24	116
Dioxan	13.8	98	9.0	27	102
Trioxymethylen	14.55	108	7.35	-2	114
p-Dinitro-benzol	33.75	300	15.75	124	290

*) σ_{CO₂} = σ_{O₂} + σ_{Allen} - σ_{Äthylen}.

***) σ_{Dicyan} = σ_{Diacetylen} + σ_{N₂} - σ_{Acetylen}.

Wesentliche Unstimmigkeiten ergeben sich nur beim Kohlensuboxyd, das um 28° tiefer siedet, als man auch bei völliger Aufhebung des Dipolinkrements erwarten sollte. Vielleicht ist, ähnlich wie beim B₁₀H₁₄ (Tafel 8), die starre Stabform dieser Moleküle die Ursache dieses eigenartigen Verhaltens.

Das Dipolinkrement steigt von der einfachen über die doppelte und dreifache polare Bindung allmählich an bis zur semipolaren Bindung, ohne

daß sich scharfe Grenzen zwischen den einzelnen Bindungstypen ziehen lassen. Die höchsten von einer einzelnen semipolaren Bindung hervorgerufenen Inkremente wurden bisher beobachtet beim Diäthylsulfoxyd⁶⁾ (ck 8), Triäthylphosphinoxyd (ck 10) und der Borfluorid-Trimethylaminverbindung⁶⁾ (ck 13). Sie stellen die höchsten überhaupt bekannten Inkremente dar und übertreffen selbst den Wasserstoffeffekt des Wassers noch wesentlich (vergl. S. 808).

c) Die Kugelmoleküle sind hinsichtlich ihrer Siedeeigenschaften insofern von besonderem Interesse, als sie außergewöhnlich niedrige Siedepunkte zeigen, die u. U. beim Übergang von leichten zu schwereren Zentralatomen (z. B. vom CCl_4 zum SiCl_4) noch weiter absinken und damit die Allgemeingültigkeit des ganzen Additivitätsgesetzes in Frage stellen. Dieses eigenartige Verhalten der Kugelmoleküle läßt sich jedoch durch die Überlagerung der folgenden beiden Effekte befriedigend erklären: Einmal heben sich infolge der regelmäßigen Molekülgestalt sämtliche Dipolinkremente auf, und zweitens werden im Idealfall durch die große Anzahl von Außenatomen die Assoziationskräfte des Zentralatoms vollständig abgeschirmt. Dadurch erreicht die Siedezahl den niedrigsten überhaupt denkbaren Wert und wird gleich der Summe der van der Waalschen Siedezahlen der Außenatome, während das Zentralatom, ohne sich selbst nennenswert an der Assoziation zu beteiligen, von den Außenatomen mit in den Dampfraum getragen wird.

In Tafel 11 sind einige Siedepunktsberechnungen auf dieser Grundlage durchgeführt. Die größten Schwierigkeiten machte hierbei die Berechnung der Atomvolumina der Außenatome, da sich die Volumbeanspruchung des Zentralatoms nur durch Schätzungen gegen die der Außenatome abgrenzen läßt. Die angegebenen Atomvolumina sind also relativ unsicher, doch machen geringe Abweichungen nur wenig aus, da sich der Fehler auf eine große Zahl von Außenatomen verteilt.

Im einzelnen wurden für die Zentralatome folgende Atomvolumina abgeschätzt: Für quartären Kohlenstoff als Mittel aus $>\text{C}<$, $=\text{C}<$, $=\text{C}=\text{C}$ und $-\text{C}\equiv\text{C}$ in Kohlenwasserstoffen: 12 ccm/Mol, für Bor aus der Trimethylverbindung: 8, für Silicium aus der Differenz $V_{\text{SiF}_4} - V_{\text{OF}_4}$: 22, für Germanium und Zinn aus der konstanten Differenz sämtlicher Halogenide gegenüber den Siliciumtetrahalogeniden: 25,5 und 35,5, für Schwefel und Jod aus den freien Elementen die ungefähren Werte 20 und 30, und schließlich für Osmium und Wolfram der sich aus dem Atomvolumen im Metall über die Formel von R. Lorenz für den Siedepunkt ergebende annähernde Wert 12. Alle diese Werte sind eher zu klein als zu groß, d. h. aber, die daraus abgeleiteten Atomvolumina der Außenatome sind Maximalwerte und die daraus wieder berechneten Siedepunkte sind Minimalwerte, so daß die bei zahlreichen Verbindungen beobachtete vollständige Abschirmung des Zentralatoms kaum durch eine falsche Abschätzung dieser Atomvolumina erklärt werden kann.

Danach scheint die angenommene Deutung der anormal niedrigen Siedepunkte der Kugelmoleküle grundsätzlich richtig zu sein, und es ist, selbst bei Mitberücksichtigung der etwas abweichenden Werte für BBr_3 und SiBr_4 , kein Fall bekannt, bei dem die beobachteten Siedepunkte wesentlich tiefer liegen als berechnet. Die aus den freien Elementen errechneten van der Waalschen Siedezahlen stellen also tatsächlich den Minimalbeitrag eines Atoms zur Siedezahl dar, der, abgesehen vom Abschirmungseffekt und den genannten Ausnahmen ($\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, C_3O_2), niemals unterschritten wird. Damit

⁶⁾ Aus dem Vakuum siedepunkt nach Ramsay u. Young unter der Annahme einer dem Diäthylsulfon analogen Dampfdruckkurve berechnet.

Tafel 11.

	1) Ideale Kugelmoleküle					2) Nicht ideale Kugelmoleküle					
	V_x (in AN_n)	σ_{ber} (*)	t_{ber}	t_{gef}	$\Delta\sigma$ (**)	V_x (in AX_n)	σ_{ber}	t_{ber}	t_{gef}	$\Delta\sigma$	
BCl_3	25.0	8.1	11.5	12.5	-0.05	$B(CH_3)_3$	26.4	5.1	-47	-20	+1.3
BBr_3	31.4	14.2	103	90	-1.0	BF_3	11.6	1.6	-146	-101	+1.35
BJ_3	(42.5)	23.4	210	210	0	$C(CH_3)_4$	26.4	6.8	-13	+10	+1.2
$COBr_2$	28.6	12.00	73	65	-0.4	SiF_4	10.55	2.35	-120	-95	+0.8
CF_4	10.6	2.32	-121	-128	-0.25	$COCl_2$	22.7	6.3	-22	+8.2	+1.6
CCl_4	22.9	11.85	71	77	+0.4	$GeCl_4$	24.6	11.0	59	83	+1.7
CBr_4	28.25	21.0	185	190	+0.4	$GeBr_4$	30.4	19.6	169	183	+1.3
$SiCl_4$	24.6	11.0	59	57	+0.1	$SnCl_4$	24.6	11.0	59	114	+4.0
$SiBr_4$	30.4	19.6	169	153	-1.4	WF_6	12.5	2.95	-101	+18	+5.5
SiJ_4	(41.0)	32.4	295	290	-0.6	JF_7	~0	4.8	-54	+4.5	-2.9
SF_6	8.9	4.15	-69	-68	-0.07	OsF_8	14	3.5	-86	+48	-6.8
$Ni(CO)_4$	31.2***)	9.85	40	43	+0.2	OsO_4	13.1	1.55	-148	-134	15.0
$Fe(CO)_5$	27.9***)	13.75	98	103	+0.4						

*) Den Rechnungen liegen folgende, meistens aus den freien Elementen ermittelten van der Waalschen Siedezahlen und Atomvolumina zugrunde, die dann auf das Atomvolumen im Kugelmolekül umgerechnet wurden: $-CH_3$: $V = 26.5$, $\sigma = 1.7$; F : $V = 17.1$, $\sigma = 3.6$; Cl : $V = 23.6$, $\sigma = 2.87$; Br : $V = 27.1$, $\sigma = 5.5$; J : $V = 31.5$, $\sigma = 10.5$; O : $V = 13.5$; $\sigma = 0.405$; $-C \equiv O$: $V = \frac{1}{2}V_{Acetylen} + \frac{1}{2}V_{O_2} = 34.7$; $\sigma = \frac{1}{2}Acetylen + \frac{1}{2}O_2 = 2.205$.

**) Restsiedezahl des Zentralatoms = $\sigma_{gef} - \sigma_{ber}$.

***) W. Hieber, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **190**, 223 (1930).

ist die Gültigkeit des Additivitätsgesetzes grundsätzlich auch für die polaren Substituenten bewiesen, und die auf S. 797 erwähnten negativen Siedezahlen können eindeutig auf vektorielle Addition des Dipolmomentes und damit auch des Dipolinkrementes zurückgeführt werden.

Rechnet man alle Verbindungen, in denen die Restsiedezahl < 0.5 ist, zu den idealen Kugelmolekülen, so lassen sich über die abschirmende Wirkung der verschiedenen Außenatome bzw. Gruppen folgende Aussagen machen:

1) Methylgruppen bewirken in keinem Fall eine Abschirmung des Zentralatoms auf weniger als die Hälfte der ursprünglichen Siedezahl.

2) Um ein Zentralatom der ersten Periode müssen mindestens 4 Fluoratom, 3 Chloratom oder 2 Brom- und 1 Sauerstoffatom stehen, um vollständige Abschirmung zu erreichen.

3) Gehört das Zentralatom der zweiten Periode an, so sind hierzu bereits 6 Fluoratom oder 4 schwere Halogenatom erforderlich.

4) In den höheren Perioden findet eine totale Abschirmung durch Halogenatom nicht mehr statt, sondern nur noch durch die CO-Gruppen in den Metallecarbonylen. Doch ist die relative Abschirmung durch Halogen immer noch beträchtlich, und es beträgt z. B. im OsF_8 die Restsiedezahl des Osmiums nur noch weniger als die Hälfte des beim OsO_4 gefundenen Wertes.

5) Die abschirmende Wirkung des Sauerstoffs ist anscheinend nur sehr gering, so daß dem Osmium im OsO_4 die höchste bekannte van der Waalsche Atomsiedezahl aller Elemente zukommt, die noch über der des Bleis im $Pb(CH_3)_4$ (etwa 8) und der des Quecksilbers im $Hg(CH_3)_2$ (etwa 10) liegt.

Für die bekannte Siedepunktanomalie der Siliciumtetrahalogenide ergibt sich auf Grund dieser Ergebnisse folgende einfache Erklärung: Vom CCl_4 (bzw. CBr_4) zum $SiCl_4$ ($SiBr_4$) findet eine Siedepunktssenkung statt,

weil im Gegensatz zu den Fluorverbindungen 1) das Zentralatom in beiden Fällen total abgeschirmt ist, und 2) die Halogenatome in den Siliciumverbindungen mehr Raum beanspruchen als in den Kohlenstofftetrahalogeniden. Beim Übergang zu den Germanium- und Zinnverbindungen verschwindet jedoch der zweite Effekt ganz oder zumindest zum größten Teil, so daß infolge der hier nicht mehr totalen Abschirmung die zunehmende Restsiedezahl des Zentralatoms siedepunktserhöhend wirkt.

d) Wasserstoff und Helium. Bei der großen Ähnlichkeit des elementaren Wasserstoffs mit den Paraffinen liegt die Frage nahe, ob sich irgendeine Beziehung zwischen den Siedezahlen des Wasserstoffs und des Methans auffinden läßt. Das scheint tatsächlich der Fall zu sein, denn bei der Umrechnung der Methansiedezahl auf das Volumen eines Wasserstoffatoms im elementaren Wasserstoff ergibt sich ein Verhältnis der Atomsiedezahlen von 1:163, das etwa dem Quadrat des Atomgewichtsverhältnisses entspricht. In analoger Weise erhält man aus den auf das gleiche Volumen umgerechneten Siedezahlen des Neons und Heliums, die zueinander etwa in dem gleichen Verhältnis stehen, wie Methan und Wasserstoff, den Quotienten 25:1, so daß sich in erster Näherung die Beziehung ergibt:

$$\frac{1}{2} \sigma_{H_2} = \sigma_{H-(He)} = \sigma_{CH_4(Ne)} \cdot \frac{V_{OH_4(Ne)}}{V_{H-(He)}} \cdot \left[\frac{1}{12} \frac{(4)}{(20)} \right]^2 \quad (11)$$

Hieraus berechnet sich der Siedepunkt des Wasserstoffs zu 21,2° (gef. 20,2°) und der des Heliums zu 4,0° (4,2°). Gl. 11 versagt jedoch vollkommen bei dem Versuch, eine analoge Beziehung zwischen den Siedepunkten bzw. Siedezahlen anderer Elemente in verwandten Verbindungen aufzufinden, z. B. zwischen den übrigen Edelgasen, den Paraffinen und Silanen usw., so daß ihre physikalische Realität noch nicht als gesichert angesehen werden kann, zumal man eigentlich eine Abhängigkeit der Siedezahl von der Ordnungszahl und nicht vom Atomgewicht erwarten sollte.

d) Die Wasserstoffbrücke. Neben dem Dipolinkrement ist der wichtigste siedepunkterhöhende Faktor die Assoziation des „aktiven“ Wasserstoffs, die sog. Wasserstoffbrücke, deren Einfluß sich mit Hilfe der Siedezahlen ebenfalls berechnen läßt. Nur werden hier die Verhältnisse insofern sehr kompliziert, als man nunmehr die Molekülsiedezahl einer Verbindung in drei Komponenten aufspalten muß, die sich nur schwer gegeneinander abgrenzen lassen: Die eigentliche van der Waalsche Siedezahl, das Dipolinkrement und das Wasserstoffinkrement. Infolge dieser Komplikation ist eine quantitative Berechnung der hier auftauchenden Probleme im Augenblick noch nicht möglich, und es sollen im folgenden nur einige qualitative Abschätzungen der Größenordnung dieses Effektes vorgenommen werden.

1) Aus dem Verhältnis der Atomsiedezahlen des Stickstoffs im elementaren Stickstoff (0,3), im Mono-, Di- und Trimethylamin (2,3:4,4:5,5) sowie aus dem Verhältnis der Siedezahl des Ammoniaks (5,75) zu der auf das gleiche Volumen umgerechneten (nach Gl. 9b) Siedezahl des Stickstoffs im Hydrazin (5,15) kann man in erster Näherung schließen, daß sich die Siedezahl des Ammoniaks folgendermaßen zusammensetzt: van der Waalsche Siedezahl: 0,3, Dipolinkrement: 2,0, Wasserstoffinkrement des 1., 2. und 3. Wasserstoffatoms: 2, 1 und 1/2 Einheit. Das erste an einem Zentralatom sitzende Wasserstoffatom übt also bei weitem die größte Wirkung aus, worauf z. B. die starke Siedepunktsteigerung beim Übergang vom *asymm.* (2 „erste“) zum *symm.* (ein „erstes“ und 1 „zweites“ H-Atom) Dimethylhydrazin zurückzuführen ist.

2) Nimmt man beim Wasser ein ähnliches Verhältnis der Wasserstoffinkremente des ersten und zweiten H-Atoms an, so erhält man folgende Aufteilung der Gesamtsiedezahl (13,9): van der Waalsche Siedezahl 0,4, Dipolinkrement 2,5, erstes Wasserstoffatom 7,5 und zweites Wasserstoffatom 3,5 Einheiten. Daraus berechnet sich für die OH-Gruppe bzw. ein Wassermolekül mit nur einem assoziierenden Wasserstoff eine Siede-

zahl von 10,4, die befriedigend mit dem aus der Reihe vom Butyl- bis Methylalkohol (vergl. Tafel 6) extrapolierten Wert (10,5—11) übereinstimmt. Das stärkste bekannte Wasserstoffinkrement, das des ersten H-Atoms im Wasser, ist also, wie oben bereits angedeutet, erheblich geringer als das Dipolinkrement der semipolaren Bindung und wird selbst noch von dem Dipolinkrement der normalen dreifachen Bindung im Acetonitril übertroffen.

3) Die Berechnung des Siedepunkts des Hydroperoxyds aus dieser Siedezahl der OH-Gruppe ist im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Hydrazin nicht möglich und führt sowohl ohne als auch insbesondere mit Berücksichtigung der Molvolumen-Beziehung immer zu viel zu hohen Werten.

4) In den durch Chelatbildung intramolekular abgesättigten Verbindungen (z. B. Salicylsäuremethylester, Salicylaldehyd, *o*-Nitro-phenol) liegt die aus der Siedezahl-differenz gegenüber der hydroxylfreien Verbindung sich ergebende Gruppensiedezahl der Hydroxylgruppe (2,25; 1,65 und 0,7) noch unter der Atom-Siedezahl des Sauerstoffs im Anisol (= $\sigma_{\text{Anisol}} - \sigma_{\text{Toluol}} = 3,6$). Hieraus kann geschlossen werden, daß in diesen Verbindungen neben einer vollständigen inneren Absättigung des Wasserstoffeffekts auch eine teilweise gegenseitige Aufhebung der Dipolinkremente stattfindet, wie es den Erwartungen entspricht.

5) Eine eigenartige Sonderstellung nimmt schließlich noch der Diphenylharnstoff (Sdp. 260°) ein, der im Vergleich zum Diphenylamin (Sdp. 302°), Dimethylharnstoff (Sdp. ebenfalls 260°) und auch den monoalkylierten aliphatischen Carbonsäureamiden auffallend tief siedet. Eine quantitative Nachprüfung ergibt, daß die Molekülsiedezahl fast genau gleich der Summe der van der Waalschen Atomsiedezahlen + $2\delta_{\text{ar}}$ (die auch im unpolaren *p*-Xylol vorkommen) ist ($\sigma_{\text{ber}}: 28,75$, $t_{\text{ber}}: 263^\circ$). Daraus folgt, daß im Diphenylharnstoff, vielleicht infolge einer sterischen Behinderung der nach aussen gehenden Assoziationskräfte durch die beiden Phenylgruppen, eine vollständige innere Absättigung der Dipol- und Wasserstoffinkremente stattfindet. Eine Unterschreitung der van der Waalschen Siedezahlen wird aber auch hier nicht beobachtet.

e) Die kritische Temperatur. Die beobachtete Additivität der Siedezahlen wird ohne Zweifel nur dadurch ermöglicht, daß sich die Stoffe beim Siedepunkt in einem „übereinstimmenden Zustand“ befinden. Ein derartiger übereinstimmender Zustand ist nach allgemeiner Ansicht in noch höherem Grade bei der kritischen Temperatur verwirklicht, und man sollte daher annehmen, daß hier eine ähnliche Gesetzmäßigkeit auftritt. Das ist aber nicht oder zumindest nur in viel geringerem Ausmaß der Fall, sondern es weisen die Differenzen der Quadrate der kritischen Temperaturen in den verschiedenen homologen Reihen sowohl mit als auch ohne Berücksichtigung des kritischen Volumens einen erheblichen Gang auf, der weit über der bei

Tafel 12.

	T_k	σ^{kr}	$\Delta\sigma^{\text{kr}} - \sigma_{\text{Cl}_2}^{\text{kr}}$	$\sqrt{\text{kr}}$	A_{O}^{kr} (vergl. Gl. 9a)
Methan	190	3,6		98,7	356
Äthan	308	9,5	5,9	---	---
Propan	369	13,6	4,1	---	---
Butan	427	18,2	4,6	---	---
Pentan	470	22,1	3,9	31,3	276
Hexan	507	25,7	3,6	37,4	267
Heptan	539	29,1	3,4	43,5	258
Octan	569	32,4	3,3	49,6	252
Nonan	605	36,6	3,2	55,7	252
Decan	618	38,3	2,7	61,7	236

den Siedezahlen beobachteten Fehlergrenze liegt. Dies geht u. a. sehr schön aus der Gegenüberstellung der aus den kritischen Daten abgeleiteten „kritischen Siedezahlen“ (σ^{kr} , A^{kr}) einiger Paraffine hervor (Tafel 12).

IV) Die Beziehung zwischen quadratischem und kubischem Additivitätsgesetz.

Das Vorhandensein einer Additivität sowohl der zweiten als auch der dritten Potenz (Kinney) der absoluten Siedetemperatur erscheint auf den ersten Blick unmöglich. Sie lassen sich aber gut miteinander vereinbaren, wenn man berücksichtigt, daß jede quadratische Funktion in einem gewissen begrenzten Bereich mit großer Annäherung durch eine Funktion dritten Grades wiedergegeben werden kann und umgekehrt. Bereits die äußere Form der Gleichung Kinneys (Gl. 2), insbesondere die eigenartige Konstante 270, deutet auf diese Möglichkeit hin, und es läßt sich in der Tat unter Verwendung dieser Konstante eine Näherungsgleichung aufstellen, durch die für $x = T/100$ mit sehr großer Annäherung σ durch den folgenden Ausdruck wiedergegeben wird:

$$\sigma = x^2 \approx 0.06022 (x + 2.7)^3 - 2.175 \quad (12)$$

Wie im einzelnen aus Abbild. 2 hervorgeht, gelangen die Kurven gerade in dem wichtigen Temperaturgebiet von 125–450° absol. fast völlig zur Deckung, und zwischen 110° und 600° absol. stimmen die bei der Auswertung der σ -Werte nach Gl. 12 sich ergebenden Temperaturen noch immer innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 2\%$ der absol. Temperatur mit den wirklichen Werten überein. Erst bei etwa 750° absol. wächst die Differenz auf das Doppelte der Fehlergrenze an, so daß eine eindeutige Entscheidung zwischen beiden Berechnungsmöglichkeiten auf Grund der beobachteten Additivität der Siedezahlen allein nicht möglich ist. Zur besseren Veranschaulichung dieser Verhältnisse sind die Abweichungen der nach beiden Verfahren errechneten Temperaturen in der oberen Kurve in 5-facher Vergrößerung wiedergegeben.

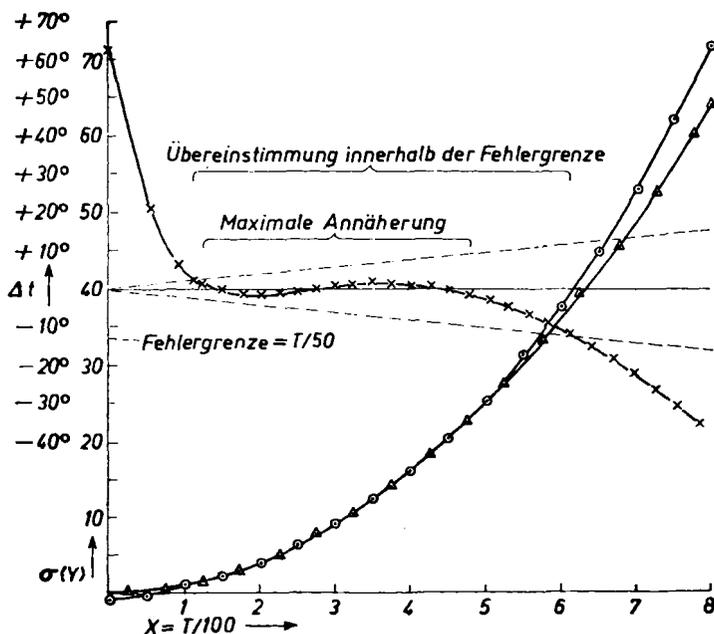
Aus Gl. 2 und 12 erhält man innerhalb des Deckungsbereiches zwischen den quadratischen Siedezahlen und den kubischen Siedepunktszahlen Kinneys die lineare Beziehung:

$$B = 1.362 \sigma + 2.96 \quad (13)$$

die tatsächlich für alle experimentell ermittelten Molekülsiede- und Siedepunktszahlen erfüllt ist (nicht aber für die nach verschiedenen Methoden ermittelten Atomsiede- bzw. Siedepunktszahlen). Das bedeutet aber, daß die B-Werte faktisch ebenfalls auf einer Parabel liegen und sich in gleicher Weise additiv berechnen lassen müssen, wie dies für die Siedezahlen der Fall ist.

Die in Gl. 13 auftretende Konstante 2.96 führt zu ganz charakteristischen Komplikationen bei der Anwendung des kubischen Rechenverfahrens, die mit großer Wahrscheinlichkeit erkennen lassen, daß nur die quadratische Gleichung den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen kann. Streng genommen setzt sich nur das erste, von σ abhängige Glied der Gleichung additiv zusammen, und die Konstante 2.96 muß für jedes Molekül einmal hinzugezählt werden. Sie ist im wesentlichen in der von Kinney eingeführten anomalen großen Atomsiedepunktszahl der beiden endständigen Paraffinwasserstoffatome enthalten, und es treten jedesmal sehr starke Abweichungen der Siedepunktszahl des Kohlenstoffs in Form neuer Inkremente auf, wenn sich die Zahl der Wasserstoffatome ändert, z. B. bei den Cycloparaffinen, den Olefinen, den aromatischen Kohlenwasserstoffen und schließlich auch den seitenständigen Methylgruppen. In allen diesen Fällen können die quadratischen Siedezahlen im wesentlichen mit der gleichen Atomsiedezahl des Kohlenstoffs arbeiten.

Weiterhin wird durch die Konstante 2.96 bzw. die dadurch bedingte große Atomsiedepunktszahl des Wasserstoffs vollständig der durch das größere Molvolumen bedingte



Abbild. 2.

$$\triangle - \triangle - \triangle \quad \sigma = x^2$$

$$\circ - \circ - \circ \quad Y = (x + 2.7)^3 \cdot 0.06022 - 2.175$$

$$x - x - x \quad \Delta t = 100 \cdot \left[X - \left(\frac{\sqrt[3]{\sigma - 2.175}}{0.06022} - 2.7 \right) \right]$$

anomal niedrige Siedepunkt des Methans verdeckt, so daß die angeführte Molvolumen-Beziehung bei dem kubischen Verfahren nicht zum Ausdruck kommt.

Am deutlichsten tritt der Einfluß der Konstanten 2.96 jedoch zutage, wenn man versucht, die Siedepunktszahl einer Verbindung nicht aus den rechnerisch ermittelten Atomsiedepunktszahlen, sondern durch Addition von experimentell gefundenen Molekülsiedepunktszahlen zu berechnen, da hier für jedes neu hinzukommende Molekül einmal der Wert 2.96 übrigbleiben muß. So erhält man z. B. bei der auf S. 790 angeführten Berechnung der Siedezahl des Tetradecans als Summe der Siedepunktszahlen von 3 Cyclobutanmolekülen (je 14) und einem Äthanmolekül (7.65) den Wert 49.65 gegenüber einer gefundenen Siedepunktszahl von nur 41.25. Die Differenz von 8.4 Einheiten entspricht ziemlich genau dem bei der Addition von 4 Molekülsiedepunktszahlen erwarteten Dreifachen der Konstanten 2.96.

Alles in allem beruhen beide Verfahren auf dem gleichen Gesetz, daß nämlich die Siedepunktsquadrat additive Eigenschaften aufweisen. Nur erfolgt die Berechnung das eine Mal direkt durch eine quadratische Gleichung, das andere Mal auf dem Umweg über eine kubische Näherungsgleichung. Der Irrtum Kinneys beruht darauf, daß er die Gleichung Walkers (Gl. 1) falsch auswertete und für b den Durchschnittswert $\frac{1}{3}$ annahm, wodurch er gezwungen wurde, die kubische Näherungsgleichung zu entwickeln. Hätte er, wie es den tatsächlichen Verhältnissen entspricht, den viel häufiger angenäherten Wert $b = \frac{1}{2}$ verwandt, so wäre er ohne Zweifel ebenfalls sofort auf das quadratische Additivitätsgesetz gestoßen.