

Zur Kenntnis des Schmelzprozesses*)

Von Prof. Dr. A. EUCKEN, Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen

1. Überblick und Einteilung.

Unter den drei Aggregatzuständen: Festkörper, Flüssigkeit und Gas ist uns vom Standpunkt der Molekulartheorie das Gas weitaus am besten bekannt. Auch die Theorie des Festkörpers darf in großen Umrissen — wenigstens bei Beschränkung auf die einfacheren (idealisierten) Fälle — als abgeschlossen gelten, wenn auch die Entwicklung hier in bezug auf Einzelheiten noch nicht so weit fortgeschritten ist wie bei den Gasen. Immerhin genügt das bisher Erreichte, um über das Gleichgewicht fest-gasförmig, also den Dampfdruck einfacher Festkörper, bestimmte Aussagen machen zu können, die durch die Erfahrung weitgehend bestätigt werden. Sehr viel unvollkommener waren bis vor kurzem noch unsere Kenntnisse über die molekularkinetischen Eigenschaften der Flüssigkeiten; infolgedessen bereitete auch der Schmelzprozeß einem tieferen theoretischen Verständnis erhebliche Schwierigkeiten. Im vergangenen Jahrzehnt ist nun eine recht große Zahl von vorwiegend theoretischen Arbeiten über den Aufbau der Flüssigkeiten sowie über den Schmelzprozeß veröffentlicht worden; obgleich ein ungewöhnlich hoher Prozentsatz dieser Arbeiten einer schärferen Kritik nicht standhält, konnte insgesamt doch ein recht bemerkenswerter Fortschritt erzielt werden, über den im folgenden in großen Umrissen berichtet werden soll.

Grundsätzlich kann das Problem auf zwei verschiedene Arten in Angriff genommen werden. Man kann erstens versuchen, die Gesamtheit der molekularkinetischen Eigenschaften der Flüssigkeiten, d. h. die momentane geometrische Konstellation (Struktur) der vorhandenen Partikel¹⁾ sowie deren Wärmebewegung zu ermitteln. Zweitens kann man von der Voraussetzung ausgehen, daß wahrscheinlich in bezug auf zahlreiche physikalische Eigenschaften (Dichte, spez. Wärme usw.) eine gewisse Verwandtschaft zwischen dem Festkörper und der Flüssigkeit besteht, und kann sich nun die Frage vorlegen: Welche charakteristischen molekularkinetischen Unterschiede bestehen zwischen dem Festkörper und der Flüssigkeit? Da die letztere (Relativ-) Methode die einfachere und anschaulichere ist, werden wir uns ihrer hauptsächlich bedienen.

Ganz allgemein besteht der grundsätzliche Unterschied zwischen den beiden genannten Aggregatzuständen darin, daß die korpuskularen Bausteine im Festkörper einigermmaßen regelmäßig — im Idealfalle, beim absoluten Nullpunkt, vollkommen regelmäßig —, in der Flüssigkeit dagegen weitgehend, wenn auch keineswegs vollkommen regellos angeordnet sind. Indessen führt diese generelle Festsetzung nicht weiter; vielmehr bedarf es einer Hervorhebung bestimmter, für die jeweilige Struktur des Aggregatzustandes maßgebender Merkmale; dabei handelt es sich um:

1. die Art der räumlichen Verteilung der Schwerpunkte der Molekeln,

2. die gegenseitige Orientierung benachbarter starrer Molekeln (in bezug auf ihre Richtung),
3. Die jeweilige Gestalt der Molekeln, falls diese verformbar sind.

Für das eigentliche Schmelzen (im engeren Sinne), also den Übergang aus einem Zustand sehr hoher Zähigkeit zu einem solchen geringer Zähigkeit, ist durchweg das Merkmal 1 kennzeichnend, indem hier stets eine starke Abnahme des Ordnungszustandes der Molekelschwerpunkte stattfindet. Dabei ist aber in der Regel die Mitwirkung der durch die Merkmale 2 und 3 bedingten Einflüsse, also die Gestalt und Verformbarkeit der Molekeln, von erheblicher Bedeutung. Um zu einem Überblick zu gelangen, wie sich diese Einflüsse von Fall zu Fall auswirken, ist es zweckmäßig, nicht nur den eigentlichen Schmelzprozeß zu betrachten, sondern auch sämtliche Veränderungen ins Auge zu fassen, die ein Festkörper bei der Erwärmung vom absoluten Nullpunkt an bis in das Gebiet des eigentlichen (isotropen) Flüssigkeitszustandes erleidet. Die Gesamtheit dieser Veränderungen sei im folgenden als „totaler Schmelzprozeß“ bezeichnet. Je nach der Art, wie sich die Gestalt und Verformbarkeit der Molekeln auf den totalen Schmelzprozeß auswirken, ergibt sich nun eine Einteilung in eine Reihe von Stoffgruppen, die in Tab. 1 zusammengestellt sind. Danach erfolgt der totale Schmelzprozeß häufig in mehreren Stufen.

Bei Gruppe I, deren Partikeln einatomig und streng kugelförmig sind, kommt selbstverständlich nur eine Änderung der räumlichen Anordnung der Schwerpunkte in Frage. Bei Gruppe II, deren Partikeln von der Kugelgestalt nicht allzu sehr abweichen, treten im Gebiet des Festkörpers charakteristische Umwandlungspunkte auf, die durch eine nahezu sprunghafte Abnahme der gegenseitigen Orientierung der Molekeln zustande kommen, ohne daß das geordnete Gittergefüge des Kristalls zusammenbricht. Ist dagegen die gegenseitige Richtungsorientierung der Partikeln verhältnismäßig stark (Gruppe IV), so bleibt eine ausgeprägte Richtungsorientierung noch oberhalb des eigentlichen Schmelzpunktes

Tabelle 1. Einfluß der Molekulgestalt auf den Schmelzvorgang.

Gruppe Nr.	Gestalt der Molekel	Atomzahl der einzelnen Molekel	Orientierung der Molekeln		Reihenfolge der Umwandlungen (U) und der Schmelzung (S)
			im Kristall	in der Flüssigkeit	
I	Streng kugelförmig	starr	1	keine	keine
IIa	Schwach elliptisch	starr	2	meist vorhanden	sehr schwach
IIb	Angenähert kugelförmig (Tetraeder od. dgl.)	starr	3 und mehr	vorhanden	
III	Stärker elliptisch (CO_2) oder scheibenförmig (C_6H_6)	starr	3 und mehr	vorhanden	schwach bis mittel
IV	Stärker gestreckt; Enden (Flügel) beweglich (anisotrope Flüssigkeiten)	z. T. veränderlich	mehr als 20	sehr ausgeprägt	teilweise vorhanden
V	Kettenmolekeln (Paraffine)	veränderlich	mehr als 20	sehr ausgeprägt	teilweise vorhanden
VI	Langkettenmolekeln (Kautschuk)	veränderlich	mehr als 1000	teilweise vorhanden	schwach
VII	Mehrdimensionale Komplexe bzw. Assoziation kleinerer Molekeln (H_2O)				

*) Nach einem Vortrag in der Medizin.-Naturwiss. Gesellschaft in Jena am 20. November 1941.

1) Etwas abweichend von dem sonstigen Gebrauch sprechen wir also hier noch von einer Struktur, wenn die Anordnung in Wirklichkeit vollkommen regellos, also eigentlich strukturlos ist.

bestehen und geht erst in einer oder mehreren bei höheren Temperaturen liegenden Stufen so weit verloren, daß die typischen Merkmale des normalen, isotropen Flüssigkeitszustandes erreicht werden. Dazwischen liegt Gruppe III, bei welcher der totale Schmelzprozeß in einer Stufe, also der Verlust der Gitterstruktur und die gegenseitige Desorientierung der Molekeln gleichzeitig erfolgen. Bei den Stoffen der Gruppe V wird nun das obige Merkmal 3, das bereits bei Gruppe IV teilweise wirksam war, von ausschlaggebender Bedeutung. Meist erfolgt hier die totale Schmelzung in einer Stufe; doch treten gelegentlich auch Umwandlungspunkte unterhalb des Schmelzpunktes auf, bei denen die gegenseitige Orientierung in bezug auf die Querdimensionen der (im festen Zustand langgestreckten) Molekeln vernichtet wird. Es folgen die eigentlichen (verformbaren) Langkettenmolekeln (Gruppe VI), die normalerweise so stark untereinander verschlungen sind, daß sie amorphe, hochelastische Stoffe bilden. Ein Übergang in den normalen (leichtbeweglichen) Flüssigkeitszustand ist hier nur dadurch möglich, daß die langen Ketten in kleinere zersprengt werden, was häufig eine irreversible Änderung der Eigenschaften zur Folge hat. Etwas außerhalb des Rahmens der bisher betrachteten Stoffe fällt Gruppe VII. Hier handelt es sich hauptsächlich um Molekeln, bei denen eine mehr oder weniger ausgeprägte Neigung einer gegenseitigen chemischen Verkettung besteht. Im Kristallgitter sind die Partikeln meist gleichzeitig an mehrere Nachbarmolekeln gebunden, wofür das Wasser, die Alkohole, SiO_2 und zahlreiche Silicate die bekanntesten Beispiele bieten. Auch hier ist ein Schmelzen nur dadurch möglich, daß ein erheblicher Teil der vorhandenen Verkettungen gesprengt wird. Doch finden sich dann auch in der Flüssigkeit stets noch größere Molekelkomplexe, die dann erst bei einer Steigerung der Temperatur über den Schmelzpunkt hinaus nach und nach zerfallen. Zuweilen sättigen sich auch die chemischen Affinitäten nur je zweier Molekeln ab; als eigentliche korpuskulare Bausteine sowohl des Kristalls als auch der Flüssigkeit hat man in diesem Falle die Doppelmolekeln anzusehen (Beispiel: Ameisensäure, Essigsäure, N_2O_4 u. dgl.).

Die grob schematische bildliche Darstellung des totalen Schmelzvorganges in der letzten Spalte der Tabelle 1 bedarf selbstverständlich einer näheren Begründung und Vertiefung in quantitativer Hinsicht, um als wirklich gesichert gelten zu können. Wir nehmen diese Aufgabe in der Weise in Angriff, daß wir zunächst die Frage prüfen, welche empirischen (experimentellen) Unterlagen uns zur Verfügung stehen; anschließend werden wir zeigen, in welcher Weise diese theoretisch zu verarbeiten sind. Dabei wird es zweckmäßig sein, uns zunächst auf einfachere Fälle und eine insgesamt mehr summarische Betrachtungsweise zu beschränken. Auf einige speziellere Ergebnisse, vor allem solche, die sich auf die Desorientierung schwach exzentrischer Molekeln im festen Gitterverband (Gruppe II) beziehen, werden wir zum Schluß etwas näher eingehen, da gerade dieser merkwürdige Teilprozeß ziemlich eingehend untersucht wurde.

2. Empirische Unterlagen.

Für unsere Kenntnis des (kristallisierten) Festkörpers hat sich bekanntlich die Strukturanalyse mittels Röntgenstrahlen als eins der wertvollsten Hilfsmittel erwiesen. Es lag daher nahe, dieses auch bei Flüssigkeiten anzuwenden; doch ist man hier nur in recht beschränktem Umfange zu brauchbaren Ergebnissen gelangt: Man beobachtet im Streubild lediglich das Hervortreten einer beschränkten Anzahl von Interferenzabständen, die nun (nach Abzug charakteristischer innermolekularer Atomabstände) irgendwelchen durchschnittlichen Abständen benachbarter Molekeln zugeordnet werden müssen. Immerhin hat eine sehr sorgfältige Auswertung der Streubilder wenigstens bei einatomigen Flüssigkeiten zu einigermaßen konkreten Ergebnissen über die Schwerpunktsverteilung der Partikeln geführt, die wenigstens eine Möglichkeit zur theoretischen Berechnung calorischer Eigenschaften bieten. Aufschlußreich war auch die Röntgenstrukturanalyse bei assoziierenden Flüssigkeiten, indem sich hier bestimmte Aussagen über die gegenseitige Verkettung der Molekeln ergaben²⁾.

Im folgenden werden wir die i. allg. leicht und genau beobachtbaren thermischen und calorischen Eigenschaften in den Vordergrund stellen, die ja auch sonst die wichtigsten empirischen Unterlagen für die molekularstatistische Theorie

der Materie bilden. Als charakteristisch für den Schmelzprozeß können wir zunächst hinstellen die absolute Schmelztemperatur (T_e), die Energie- bzw. die Enthalpieänderung beim Schmelzen, die Schmelzwärme (I_e), die Volumenänderung ΔV beim Schmelzen, schließlich die Molwärme oberhalb und unterhalb des Schmelzpunktes. Das aus den Versuchsdaten zu gewinnende Bild wird aber deutlicher, wenn man an Stelle der absoluten die sog. reduzierte Schmelztemperatur, das Verhältnis T_e/T_k (T_k = kritische Temperatur), wählt, da ja in großen Umrissen angenommen werden kann, daß sich die meisten Stoffe beim kritischen Punkt in einem „übereinstimmenden Zustand“ befinden. Leider sind die kritischen Daten des öfteren nicht verfügbar; der Einheitlichkeit wegen empfiehlt es sich daher, die kritische Temperatur auf Grund der *Guldbergschen* Regel durch die Siedetemperatur T_s zu ersetzen ($T_k \approx 0,66 T_s$), also als reduzierte Schmelztemperatur das Verhältnis T_e/T_s zu verwenden. Auch der Absolutwert der Schmelzwärme ist von geringem Interesse; aufschlußreich dagegen ist aus w. u. zu erörternden Gründen das Verhältnis $I_e/T_e = S_e$, die sog. Schmelzentropie. Eine Anzahl von Ergebnissen für die erwähnten Größen (mit Ausnahme der erst später heranzuziehenden Molwärme) ist in Tab. 2—6 zusammengestellt.

Tabelle 2.
Schmelzentropie, Volumenänderung und Verhältnis T_e/T_s
bei einatomigen Stoffen (Gruppe I).

	T_e (°K)	I_e (cal)	$S_e = I_e/T_e$	ΔV (%)	T_e/T_s
Xe	161,31	548,5	3.40	15,1	0,972
Kr	115,95	390,7	3.38	15,1	0,958
Ar	84,85	280,8	3.35	14,4	0,958
Ne	24,57	80,1	3.28	15,1	0,906
D_2	18,65	47	2.52	13	0,81
H_2	13,95	28	2.06	12,2	0,63
Zn	692,6	1770	2.55	7,6	0,586
Ca	594	1460	2.46	5,1	0,570
Hg	234	560	2.40	3,96	0,372
Pb	600,5	1220	2.03	3,61	0,296
Tl	575	1080	1.79	3,1	0,328
Na	371	650	1.75	2,7	0,320
Rb	312,1	525	1.68	2,64	0,316
K	335	540	1.61	2,36	0,324
NaCl	1073	3600*	3.35	30	0,623
KCl	1042	3210*	3.08	23	0,615

Je g-Ion.

Die für einatomige Stoffe gültige Tab. 2 läßt zunächst erkennen, daß zwischen den drei Größen S_e , ΔV (%) und T_e/T_s ein deutlicher Parallelismus besteht, wobei sich freilich unpolare Substanzen (Edelgase und Wasserstoff) etwas anders verhalten als die Metalle und geschmolzenen Salze.

Tabelle 3.
Schmelzentropie, Volumenänderung und Verhältnis T_e/T_s
bei Stoffen der Gruppe II (mit Umwandlungspunkten im festen Zustand).

	T_e	I_e	$S_e = I_e/T_e$	ΔV (%)	T_e/T_s
Hf	222,3	686	3.09	-	0,936
TlBr	186,2	575	3.09	-	0,902
TlCl	158,9	476	2.99	-	0,845
Co	68,1	200	2.93	-	0,834
N_2	63,23	172,3	2.73	7,5	0,817
O_2	54,32	153,3	0.98 (1)	-	0,603
H_2S	187,6	568	3.03	-	0,883
D_2S	187,1	565	3.02	-	0,88
H_2Se	207,4	601	2.90	-	0,97
D_2Se	203,2	596	2.89	-	(0,97)
PH_3	139,4	274,4	1.97	5,5	0,752
SF_6	225,5	1200	5.32 (1)	37,3	1,075
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	256,5	778	3.03	-	0,908
CH_4	90,6	224	2.47	8,7	0,81
CD_4	89,2	215,7	2.41	8,7	(0,81)
C_6H_6	250,3	577,2	2.31	5,22	0,716
Cyclohexan	279	623	2.23	3,56	0,616
CF_4	89,5	107,6	1.87	3,56	0,616
SiH_4	88,5	159,5	1.80	-	0,55

Faßt man die Stoffe der Gruppe II ins Auge (Tab. 3), so erhält man bemerkenswerterweise praktisch das gleiche Bild wie bei der Edelgas-Untergruppe. Der Übersichtlichkeit wegen sind die Zahlen der Tabellen 2 und 3 in Abb. 1 und 2 graphisch veranschaulicht; aus ihnen erkennt man, daß tatsächlich zwischen dem Verhalten der einatomigen Stoffe und der Gruppe II kein grundsätzlicher Unterschied besteht³⁾. Da nun bei den einatomigen Stoffen das Schmelzen nur durch

³⁾ Sauerstoff zeigt auf Abb. 3 aus bisher noch ungeklärten Gründen eine recht starke Abweichung von dem normalen Verhalten. Dagegen ist es nicht unwahrscheinlich, daß die (bisher nicht gemessene) Volumenänderung ΔV (%) hier abnorm klein ist, so daß eine befriedigende Anpassung an die Normalkurve der Abb. 2 im Bereich der Möglichkeit liegt.

eine Umgruppierung der Partikelschwerpunkte bedingt sein kann, gilt offenbar das gleiche für die Stoffe der Gruppe II; bei ihr kann also keine merkliche Änderung der Orientierung der Molekeln mehr stattfinden, woraus sich unmittelbar (auch ohne Hinzunahme sonstiger Erfahrungen) die Schlußfolgerung ergibt, daß die für den Flüssigkeitszustand zweifellos charakteristische Desorientierung der Molekeln bereits im festen Zustand vollzogen sein muß.

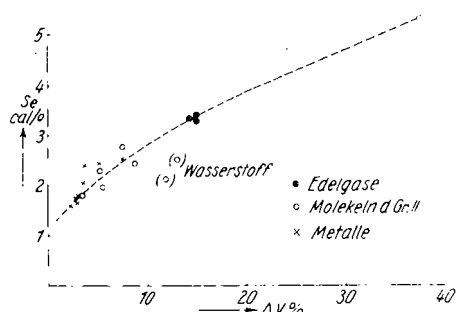


Abb. 1. Schmelzentropie in Abhängigkeit vom Volumensprung ΔV (%).

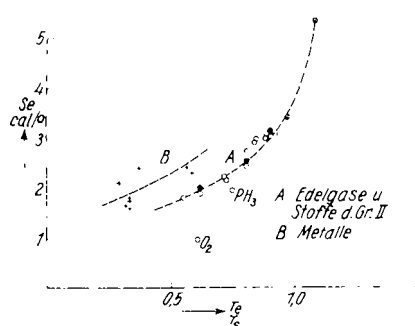


Abb. 2. Abhängigkeit der Schmelzentropie vom Verhältnis T_e/T_s .

Tabelle 4.
Schmelzentropie, Volumenänderung und Verhältnis T_e/T_s
bei Stoffen der Gruppe III (ohne Umwandlungspunkte in festem Zustand)

	T_e	T_s	$S_e - L_e/T_e$	ΔV (%)	T_e/T_s
CO_2	216,55	2 000	9,25	28,5	1,111
N_2O	182,3	1 563	8,58		0,989
SCO	134,31	1 129	8,41	11,6	0,900
CS_2	161,1	1 050	6,51	6,7	0,504
Br_2	267	2 580	9,66		0,863
Cl_2	172,12	1 531	8,89		0,72
$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$	240,93	2 206,7	9,16		0,803
$(\text{CN})_2$	245,27	1 938	7,90		0,974
HCN	259,8	2 069	7,73		0,869
C_2H_4	103,97	800,8	7,70	11,6	0,614
C_2H_6	89,87	682,9	7,60	11,2	0,487
SO_2	197,6	1 769	8,95		0,75
CHCl_3	210	228	10,8		0,628
SiCl_4	203,4	1 845	9,06	~14	0,615
C_6H_6	278,5	2 350	8,44	13,4	0,789
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	242,4	2 000 (?)	8,25	~10	0,564
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	266,9	2 521	9,44	~10	0,584
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	177,9	1 543	8,67		0,465

Ein ganz anderes Bild zeigt Tab. 4, welche die Ergebnisse für eine Anzahl der zur Gruppe III gehörenden Stoffe wiedergibt. Durchweg ist die Schmelzentropie hier wesentlich höher; sie muß also einen recht beträchtlichen Anteil enthalten, der von der Desorientierung der Molekeln beim Schmelzen herührt. Denn da hier im Gebiete des festen Zustandes keine Umwandlungspunkte auftreten, hat man anzunehmen, daß die im Kristall bei tiefer Temperatur sicher vorhandene Molekelorientierung hier bis zum Schmelzpunkt erhalten bleibt. Ein Parallelismus zwischen Schmelzentropie und Volumenänderung ist bei dieser Gruppe beim Vergleich ähnlich gebauter Molekeln (z. B. CO_2 , N_2O , SCO , CS_2) zwar noch erkennbar, aber im ganzen doch erheblich weniger ausgeprägt als bei Gruppe I und II, was im Hinblick auf den neu hinzukommenden starken Einfluß der Desorientierung nicht verwunderlich ist.

Lehrreich ist nun eine Betrachtung der experimentell bestimmten Umwandlungsentropien der Stoffe der Gruppe II (Tab. 5). Addiert man diese zu der eigentlichen Schmelzentropie, so gelangt man in den meisten Fällen wieder zu einer Gesamtentropieänderung der gleichen Größen-

Tabelle 5.
Umwandlungs- und Schmelzentropien bei Stoffen der Gruppe II.

	T_{01}	S_{01}	T_{02}	S_{02}	S_e	ΣS
H_2	70	0,27	125	1,54	3,09	4,90
H_2O	89	0,71	~115	1,44	3,09	5,24
HCl			98,4	2,89	2,90	5,88
CO			61,5	2,46	2,93	5,39
N_2			35,4	1,45	2,73	4,18
O_2	23,7	0,90	43,7	4,03	0,98	5,91
H_2S	103,6	3,49	126	0,86	3,03	7,38
D_2S	107,8	3,73	132,8	0,93	3,02	7,68
H_2Se	82,3	4,57	172,5	1,55	2,90	8,92
D_2Se	90,5	5,14	179	1,61	2,89	9,64
PH_3	49,4	3,77	88	1,32	1,97	7,06
SF_6			94,3	4,07	5,32	9,39
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$			140	4,10	3,03	7,43
CH_4			20,5	0,77	2,47	3,24
CD_4	21,4	0,93	26,3	2,23	2,41	5,57
CCl_4			225,5	4,79	2,31	7,10
Cyclohexan			185,9	8,60	2,23	10,83
C_6H_6			76,3	4,63	1,87	6,50
SiH_4			63,5	2,32	1,89	4,12

ordnung wie die Schmelzentropie der Stoffe der Gruppe III⁴⁾. Der Grund für das gelegentliche Auftreten verhältnismäßig kleiner Werte der Gesamtentropieänderung bzw. einzelner Umwandlungsentropien wird w. u. näher besprochen werden.

Wieder ein völlig anderes Verhalten zeigen die Stoffe der Gruppe VI, bei der wir uns auf eine Wiedergabe der Schmelz-

Tabelle 6.
Schmelzentropie bei Kettenmolekeln (normale Paraffine).

	T_e	L_e	$S_e - L_e/T_e$	S_e/n
C_3	84,5	842	$\left\{ \begin{array}{l} 9,97 \\ 7,78 \\ 4,71^{(2)} \end{array} \right.$	3,32
C_4	134	1 042	$\left\{ \begin{array}{l} 12,40 \\ 13,9 \end{array} \right.$	3,13
C_5	144	200	17,4	2,77
C_6	178	3 110	18,4	2,90
C_7	182,7	3 370	22,8	2,63
C_8	216	4 930	24	2,85
C_9	219,5	5 280	28,2	2,67
C_{10}	243,1	6 870	$\left\{ \begin{array}{l} 21,5 \\ 23,9 \\ 27,9 \end{array} \right.$	2,82
C_{11}	247,2	5 330	$\left\{ \begin{array}{l} 23,2 \\ 35,7 \\ 47,5 \end{array} \right.$	2,54
C_{12}	263,5	8 740	36,2	2,75
C_{14}	288,5	10 570	47,5	2,92
C_{20}	300,5	14 680		2,23

²⁾ Umwandlungsentropie bei 107°.

³⁾ Umwandlungsentropie bei 230°.

entropie beschränken (Tab. 6)⁵⁾. Die Entropie wächst hier mit steigender Kettenlänge stark an; rechnet man aber die Zahlen auf ein einzelnes CH_2 - bzw. CH_3 -Radikal um (letzte Spalte), so gelangt man merkwürdigerweise zu ähnlichen Werten wie bei einatomigen Stoffen. Nach der Schmelzentropie beurteilt, verhält sich also jedes dieser Radikale, als ob es, wie eine einatomige Partikel, praktisch vollständig selbständig wäre. Im Hinblick auf die gegenseitige Beweglichkeit (Drehbarkeit) der Radikale ist dieses Ergebnis nicht ganz unplausibel.

Tabelle 7.
Schmelzdaten einiger assoziierender Stoffe.

	T_e	L_e	$S_e - L_e/T_e$	T_e/T_s	L_s/T_s	Bemerkungen
H_2O	273,15	1 433	5,25	0,732	26	$16,8 \pm 2,8$; $7,38 \pm 1,1$ negativ
CH_3OH	172,2	757	4,38	0,512	25	CH_3OH : $S_e = 10,8$
Butylalkohol (tertiär)	295	1 632	5,5	0,835	26,7	
N_2H_4	274,5	1 020	3,73	0,71	~25	
NH_3	195,4	1 351,6	6,91	0,813	23,4	PH_3 : $\Sigma S = 7,06$
NO	109,4	550	5,03	0,90	26,7	CO : $\Sigma S = 5,39$

Der Vollständigkeit wegen sind in Tab. 7 noch einige Zahlen für assoziierende Stoffe zusammengestellt. Typisch für diese sind bekanntlich abnorm hohe Werte der Verdampfungsentropie L_s/T_s , der sog. Troutonschen Konstanten, deren Normalwert etwa 21 cal/mol beträgt. Die Schmelzentropie ist hier (im Vergleich zu derjenigen der Stoffe der Gruppe III) abnorm klein, was im wesentlichen darauf beruht, daß das bei der Um-

⁴⁾ Strenggenommen ist allerdings die erwähnte Summe der Entropien der Gruppe II nicht unmittelbar mit Schmelzentropie der Gruppe III vergleichbar, vielmehr dürfte die Summierung der Entropien erst nach einer Umrechnung auf die Schmelztemperatur vorgenommen werden. Diese Umrechnung setzt aber eine (nur durch eine rohe Abschätzung zu gewinnende) Kenntnis der Molwärme des unterhalb des Umwandlungspunktes beständigen Zustandes auch oberhalb dieses Punktes voraus (entsprechend dem Vorhandensein nur eines Kristallzustandes bei den Stoffen der Gruppe III). Für das Weitere ist aber die Art der Ermittlung der Entropieänderung des totalen Schmelzprozesses unwesentlich.

⁵⁾ Die bisher für anisotrope Flüssigkeiten vorliegenden calorischen Meßergebnisse beschränken sich auf eine so geringe Zahl von Stoffen, daß man vorläufig über das charakteristische Verhalten der Schmelz- und Umwandlungsentropie noch kein Gesamtbild erhält.

rechnung der normalen Schmelzwärme (pro Gramm) in die molekulare Schmelzwärme benutzte einfache Molegewicht in diesem Falle zu klein ist. Insgesamt wird die Vergrößerung der Verdampfungsentropie durch die Verkleinerung der Schmelzentropie gegenüber den normalen Werten angenähert kompensiert, d. h. die gesamte Entropieänderung bei der Sublimation des Kristalls ist etwa die gleiche wie bei analogen nichtassoziiierenden Stoffen. Beim NH_3 und NO ist die Assoziation nur geringfügig; sie steht aber allein schon deshalb außer Zweifel, weil hier, ebenso wie beim H_2O durch Desorientierung bedingte Umwandlungspunkte im festen Zustandsgebiet fehlen (im Gegensatz zu PH_3 und CO bzw. N_2); denn es ist einleuchtend, daß durch eine besondere (valenzmäßige) Verkettung der Einzelmolekeln deren gegenseitige Desorientierung im Kristallgitter unmöglich gemacht wird.

3. Theoretische Behandlung des Schmelzprozesses.

a) Allgemeines.

Wie bereits eingangs betont wurde, besteht der wesentliche molekularkinetische Unterschied zwischen der Flüssigkeit und dem Festkörper darin, daß die Partikeln sich hier in einem höheren Zustand des Geordnetseins befinden als dort. Damit allein kommt man aber noch nicht aus, um zu einem Verständnis der grundlegenden Tatsache zu gelangen, daß der geordnete Zustand (im Festkörper) unter bestimmten Bedingungen, nämlich beim Schmelzpunkt, neben dem ungeordneten Zustand (der Flüssigkeit) beständig ist. Es ist einleuchtend, daß an sich der ungeordnete Zustand wenigstens bei endlichen Temperaturen vor dem geordneten in der Natur bevorzugt ist. Stellen wir uns z. B. eine Anzahl Kugeln auf einer horizontalen Ebene (etwa einer Billardfläche) vor und schütteln diese durcheinander — dieses Schütteln hat durchaus die gleiche Wirkung wie die spontane Wärmebewegung der Partikeln —, so wird sich stets eine ungeordnete Verteilung ergeben. Dieser Unordnung wirkt nun aber ein anderer Einfluß entgegen, nämlich die gegenseitige Anziehung der Partikeln. Denken wir uns einen Augenblick das System ohne die Schüttelbewegung der Wärme, so werden die Teilchen sich infolge dieser Anziehung möglichst dicht aneinanderlegen; ein Optimum, d. h. ein Minimum der potentiellen Energie, wird hier unter allen Umständen erreicht, wenn diese sich regelmäßig — im einfachsten Fall in Gestalt einer sog. dichtesten Kugelpackung — anordnen. Bei erhöhter Temperatur sind nun beide Einflüsse wirksam: Das ordnende Prinzip der Anziehung und die auf eine gewisse Regellosigkeit hinzielende Schüttel- (Wärme-) Bewegung. Letztere bedingt normalerweise (z. B. bei Vorhandensein einfacher Zentralkräfte) eine Volumenvermehrung. Stellt man umgekehrt den Teilchen ein sehr großes Volumen zur Verfügung, so wird dieses vollständig in Anspruch genommen, d. h. das System geht unter Überwindung der Anziehungskräfte in den völlig ungeordneten gasförmigen Zustand über. Nun ist aber noch der Fall denkbar, daß sich innerhalb eines beschränkten Volumens, in welchem die Anziehungskräfte noch durchaus wirksam sind, ein weitgehend, wenn auch vielleicht nicht vollkommen ungeordneter Zustand herstellt, d. h. unter ganz bestimmten Bedingungen kompensiert sich gerade die immer noch recht merkliche Wirkung der gegenseitigen Anziehung der Teilchen und das Bestreben des Systems, in einen weitgehend ungeordneten Zustand überzugehen. Wenn dieses eintritt, haben wir eine Flüssigkeit vor uns. Man kann sich nun leicht vorstellen, daß bei gegebener Temperatur (Intensität der Schüttelbewegung) und an einer bestimmten Stelle ein Übergang aus dem einen in den anderen Zustand beginnen wird, wenn man das Volumen allmählich vergrößert. Man kann aber auch die Temperatur allmählich ändern (zunehmen lassen), ohne dem System von vornherein ein bestimmtes Volumen vorzuschreiben; dann wird sich in der Kälte der geordnete (feste), in der Wärme der ungeordnete (flüssige) Zustand einstellen. Bei einer bestimmten Temperatur, dem Schmelzpunkt, ist die Einstellung indifferent, d. h. beide Zustände befinden sich miteinander im Gleichgewicht.

Die Aufgabe der Theorie besteht nun darin, diesen rein qualitativen Gedankengang in genaue Gleichungen zu kleiden. Um dies zu ermöglichen, kommt es zunächst darauf an, den Grad des Geordnetseins quantitativ zu erfassen. Es muß an dieser Stelle genügen, daran zu erinnern, daß es zweckmäßig und möglich ist, den Begriff des Geordnetseins einer großen Zahl von Partikeln zu ersetzen durch den der sog. aprioristi-

schen Wahrscheinlichkeit ihres Gesamtzustandes. Denken wir uns nämlich eine gegebene Anzahl von Partikeln durcheinandergeschüttelt, so wird es von vornherein sehr unwahrscheinlich sein, daß sich von selbst eine regelmäßige Anordnung einstellt; erzeugen wir künstlich eine solche, so wird diese beim Schütteln bald verlorengehen. Während sich also ein wahrscheinlicher Zustand einstellt, nimmt die Unordnung bis zu einer gewissen Grenze zu; man kann also setzen Ordnungsgrad

$\sim \frac{1}{\text{Wahrscheinlichkeit}}$ Die (aprioristische) Wahrscheinlichkeit eines aus vielen Partikeln bestehenden Systems in einem bestimmten (thermodynamischen) Gesamtzustand läßt sich nun tatsächlich rechnerisch ermitteln; sie ist um so größer, je größer die Zahl der elementaren „Realisierungsmöglichkeiten“ des betr. Gesamtzustandes aus seinen korpuskularen Bausteinen ist. Z. B. ist die Zahl der molekularen Realisierungsmöglichkeiten eines Gases außerordentlich groß, da man sich die Geschwindigkeiten und die räumliche Lage der einzelnen Partikeln vielfach geändert denken kann, ohne daß hierdurch der Gesamtzustand beeinträchtigt wird. Dagegen existiert bei sehr tiefer Temperatur für den idealen Festkörper, dessen Partikeln keine Wärmebewegung ausführen und sämtlich regelmäßig angeordnet sind, nur eine ganz bestimmte Anordnung und damit nur eine Realisierungsmöglichkeit. Dementsprechend ist beim Gase die Zustandswahrscheinlichkeit sehr groß, beim festen Körper erreicht sie ein Minimum.

Zwischen der Entropie und der erwähnten molekularen Zustandswahrscheinlichkeit besteht nun nach *L. Boltzmann* ein sehr einfacher Zusammenhang; fassen wir von vornherein zwei verschiedene Zustände ins Auge, deren Wahrscheinlichkeiten w_1 und w_2 betragen mögen, so gilt für die Entropiedifferenz:

$$\Delta S = k \ln w_1/w_2 = k \ln \varphi_2/\varphi_1 \quad (1)$$

wenn man den jeweiligen Ordnungsgrad mit φ_1 bzw. φ_2 bezeichnet. Die (Boltzmannsche) Konstante k ist der allgemeinen Gaskonstanten je Partikel gleichzusetzen. Wenn wir diese Gleichung speziell auf den Schmelzvorgang anwenden, so erhalten wir mit $\Delta S = S_0 = L_0/T_0$

$$S_0 = L_0/T_0 = k \ln w_{\text{fl}}/w_{\text{fest}} = k \ln \varphi_{\text{fest}}/\varphi_{\text{fl}} \quad (2)$$

Diese Gleichung gibt in knappster und quantitativer Form den Inhalt der vorangehenden Überlegungen wieder: Im Gleichgewicht, für welches Gl. (2) charakteristisch ist⁶⁾, nimmt das Verhältnis der statistischen Wahrscheinlichkeit (Ordnungsgrade) beider Phasen einen bestimmten Wert an. Damit dieser erreicht wird, bedarf es einer gewissen Intensität der Wärmebewegung, d. h. einer bestimmten Temperatur T_0 . Ist nun die durch die Schmelzwärme ihren Ausdruck findende Energie, deren es zur Zerstörung des geordneten Zustandes bedarf, gering, so braucht die Wärmebewegung nur unerheblich zu sein; die Schmelztemperatur ist daher niedrig. Wird umgekehrt der geordnete Zustand durch eine hohe Anziehungskraft der Partikeln begünstigt, so ist eine intensive Wärmebewegung zur Beseitigung des geordneten Zustandes nötig. Sieht man die Temperatur als gegeben an, so braucht der Energieunterschied beider Zustände nur klein zu sein, wenn auch in diesem Falle der Unterschied ihres Ordnungsgrades gering ist; umgekehrt erfordert ein großer Unterschied des Ordnungsgrades die Aufwendung einer hohen Energie, um einen Übergang des festen in den flüssigen Zustand herbeizuführen. Nach dieser Feststellung wird nunmehr verständlich, warum im vorangehenden Abschnitt gerade die Entropieänderung beim Schmelzen stark in den Vordergrund gestellt wurde.

Die Aufgabe der Theorie besteht jetzt darin, das Wahrscheinlichkeitsverhältnis w_1/w_2 bzw. das Verhältnis der Ordnungsgrade irgendwie zu berechnen; gelingt dies, so muß sich

⁶⁾ Die allgemeine thermodynamische Gleichgewichtsbewegung zweier Phasen lautet bekanntlich

$$G_1 = G_2$$

wobei G die freie Enthalpie bedeutet, die in diesem Fall (bei einem Einkomponentensystem) mit den chemischen Potentialen der beiden Phasen zusammenfällt. Zwischen den drei fundamentalen thermodynamischen Funktionen U (Enthalpie), S und G besteht nun nach *Gibbs* und *Helmholtz* die Gleichung:

$$G = U - TS$$

Für den Fall des Gleichgewichts zweier Zustände resultiert also

$$U_1 - TS_1 = U_2 - TS_2 \quad \text{oder} \quad \frac{U_1}{T} - S_1 = \frac{U_2}{T} - S_2$$

Speziell beim Schmelzvorgang entspricht die Differenz $U_1 - U_2 = I_{\text{flüssig}} - I_{\text{fest}}$ unmittelbar der Schmelzwärme L_0 ; man erhält somit unter Berücksichtigung von (1) in der Tat Gl. (2).

mittels (2) die richtige (experimentell ermittelte) Schmelzentropie ergeben⁷⁾.

Auf diese Weise ist in großen Umrissen der von der Theorie einzuschlagende Weg vorgezeichnet. Freilich hat es zunächst vieler vergeblicher Versuche bedurft, ehe es gelang, ihn wirklich gangbar zu machen und zu Endergebnissen zu gelangen, die auch in quantitativer Hinsicht als befriedigend bezeichnet werden können.

b) Einatomige Stoffe.

Lange Zeit versuchte man zu einem Verständnis des Zustandes einer normalen, etwa dicht oberhalb des Schmelzpunktes befindlichen Flüssigkeit zu gelangen, indem man sich sagte, daß der flüssige Zustand mit dem gasförmigen nahe verwandt sein müsse, da ja beide ungeordnet sind und da überdies die Möglichkeit eines kontinuierlichen Überganges beider Zustände oberhalb des kritischen Punktes besteht. Diese Versuche haben aber trotz zahlreicher Bemühungen nicht zu dem gewünschten Ziel geführt, was großenteils darauf beruht, daß eine Flüssigkeit doch nicht im gleichen Umfange als völlig strukturlos, wie ein Gas angesehen werden kann. Es blieb also nichts übrig, als vom Festkörper auszugehen, von vornherein eine gewisse Verwandtschaft zwischen diesem und der Flüssigkeit vorauszusetzen und zu prüfen, wie die charakteristischen Unterschiede zwischen beiden Zuständen zustande kommen.

Unter den in dieser Richtung unternommenen Versuchen verdient eine von Lennard-Jones u. Devonshire⁸⁾ für einatomige Stoffe entwickelte Theorie weitaus die größte Beachtung. Da ihre Ergebnisse auch für eine theoretische Behandlung des Schmelzvorganges mehratomiger Stoffe gebraucht werden, ist es erforderlich, auf sie etwas näher einzugehen, wobei wir uns freilich auf eine Schilderung der allgemeinen Grundlagen und eine Mitteilung der bis jetzt erhaltenen numerischen Ergebnisse beschränken müssen.

Um das Problem in Angriff nehmen zu können, bedarf es zunächst irgendeiner geeigneten Modellvorstellung. Wir gehen von einem anfangs bei tiefer Temperatur befindlichen festen Körper aus, dessen Partikeln dort vollkommen geordnet sind. Erhöht man die Temperatur nicht allzusehr, so wird diese Ordnung ein wenig gestört (Abb. 3a), u. zw. in der Weise,

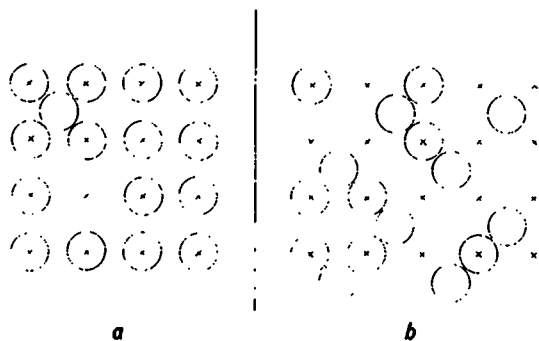


Abb. 3. Anordnung kugelförmiger Partikeln in einem schwach gestörten (a) und stark gestörten Gitter (b).

© Partikeln an normalen Gitterplätzen, ○ Partikeln an Zwischengitterplätzen.

daß einzelne Partikeln aus ihren normalen (mit x bezeichneten) Ruhelagen in sog. „Zwischengitterplätze“ gelangen, während die von ihnen ursprünglich besetzten Stellen frei bleiben, wodurch sog. „Löcher“ entstehen. Solange die Zahl der Zwischengitterpartikeln und Löcher noch gering ist, ändern sich die Eigenschaften des Festkörpers im ganzen nur wenig; vor allem bleibt der Zusammenhalt des gesamten Gittergefüges noch erhalten. Man kann sich diesen Vorgang nun kontinuierlich fortgesetzt denken, indem man die Zahl der Löcher und die in Zwischengitterplätzen befindlichen Partikeln immer weiter erhöht; ein Blick auf die auf diese Weise

entstehende Abb. 3b macht es verständlich, daß schließlich von einer regelmäßigen Anordnung der Partikeln kann noch die Rede sein kann; man befindet sich dann also im Gebiet des flüssigen Zustandes. Man erkennt nun zunächst, daß mit einer Zunahme der Besetzung der Zwischengitterplätze eine Volumenvermehrung verknüpft sein muß (die ja auch tatsächlich bei allen normal schmelzenden Stoffen zu beobachten ist); denn durch das Eindringen der Partikeln in die Zwischengitterplätze werden die andern in Mitleidenschaft gezogenen Partikeln auseinandergepreßt. Daß gleichzeitig die Entropie zunehmen muß, ist nach den Ausführungen der vorangehenden Abschnitte einleuchtend, da ja der Ordnungsgrad abnimmt.

Für die genaue formelmäßige Durchführung der Theorie von Lennard-Jones-Devonshire ist nun für den Übergang vom geordneten zum ungeordneten Zustand in erster Linie die Energie maßgebend, deren es bedarf, um eine Partikel von einer normalen Gitterstelle x in einen Zwischengitterplatz zu bringen. Je größer diese „Zwischengitterenergie“ im Vergleich zur normalen Molekularattraktion ist, desto mehr werden die ursprünglich vorhandenen Partikeln auseinandergetrieben, desto größer ist also et. par. die Volumenvermehrung. Infolgedessen wächst auch der Grad der Unordnung, d. h. die Entropiemehrung, mit der Zwischengitterenergie an. Schließlich ergibt sich zwanglos ein Parallelismus zwischen der Zwischengitterenergie und der reduzierten Schmelztemperatur (T_e/T_k bzw. T_e/T_s); denn bei einer kleinen Zwischengitterenergie können die Partikeln in die betr. Stellen verhältnismäßig leicht eindringen und auf diese Weise das ursprüngliche Gitter zerstören, wobei dann freilich der Unterschied des Ordnungsgrades zwischen Flüssigkeit und Festkörper weniger erheblich ist als bei einer großen Zwischengitterenergie. Wenn nun aber die Volumenänderung ΔV , die Entropieänderung S_e und die reduzierte Schmelztemperatur T_e/T_s einzeln mit der Zwischengitterenergie parallel gehen, ergibt sich unmittelbar auch ein Parallelismus zwischen den drei Größen ΔV , S_e und T_e/T_s untereinander, wie er bei einatomigen Stoffen tatsächlich beobachtet wurde.

Indessen wurde in der vorangehenden Schilderung ein Punkt vollkommen außer acht gelassen, die Frage nämlich, woher es kommt, daß sich der Festkörper in Wirklichkeit nicht kontinuierlich in eine Flüssigkeit zu verwandeln pflegt, sondern sprunghaft. Die Verhältnisse liegen im Prinzip ähnlich, wie bei der van der Waalschen Theorie der Flüssigkeitsverdampfung, bei der man sich gleichfalls die Flüssigkeit kontinuierlich in den Dampf übergeführt denkt, während auch hier in Wirklichkeit eine sprunghafte Änderung der Eigenschaften (Dichte usw.) erfolgt. Hier wie dort läßt sich zeigen, daß bei der gedanklichen kontinuierlichen Überführung ein Gebiet labiler Zustände durchschritten wird, in dem sich daher das System nicht aufzuhalten vermag; um dies zu zeigen, bedarf es indessen einer etwas mehr ins einzelne gehenden Durchführung der Berechnungen, wobei es vor allem darauf ankommt, das Verhalten der freien Enthalpie G in Abhängigkeit vom Volumen und der Temperatur zu ermitteln. Es ergibt sich dann, daß die Isothermen dieser Funktion i. allg. zwei Minima durchlaufen, deren gegenseitige Höhe sich mit der Temperatur ändert. Man wird nun das eine (bei dem kleineren Volumen liegende) Minimum dem Festkörper, das andere der Flüssigkeit zuordnen. Bei einer bestimmten Temperatur werden beide Minima gleich hoch; es gilt also $G_{\text{fest}} = G_{\text{flüssig}}$, d. h., man befindet sich hier beim Schmelzpunkt, wo beide Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen.

Leider sind die Formeln der Lennard-Jones-Devonshireschen Theorie recht unhandlich, so daß ihre praktische Verwendung äußerst mühsam ist. Infolgedessen wurde auch in den Originalarbeiten die Berechnung nur für zwei Beispiele: Argon und Stickstoff, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 8 zusammengestellt. Die Auswertung erfolgte in der

Tabelle 8.

Nach Lennard Jones und Devonshire berechnete Werte der Schmelzentropie und der Volumenänderung.

	$V_p^e \varphi_{\min}$	T_e	S_e ber.	S_e beob.	ΔV (% ber.)	ΔV (% beob.)
Ar	1,048	81,8	3,46	3,35	13,0	14,4
N ₂	0,875	63,2	2,58	2,73	8,0	7,5

Weise, daß die Schmelztemperatur als bekannt vorausgesetzt wurde; hieraus ließ sich zunächst die (relative) Zwischengitterenergie, d. h. das Verhältnis der Zwischengitterenergie V_p^e zur Energie φ_{\min} je zweier Partikeln in ihrem Potentialminimum, ermitteln (2. Spalte), deren Kenntnis dann weiterhin die Schmelzentropie sowie die prozentuale Volumenänderung zu berechnen gestattete.

⁷⁾ Bekanntlich ist die Wahrscheinlichkeit eines sog. zusammenzusetzten Ereignisses dem Produkt $w_1 \cdot w_2$ der Einzelereignisse gleichzusetzen. Im Falle des Schmelzens der Stoffe der Gruppe III sind als Einzelereignisse zu bewerten 1. das Ungeordnetwerden der Schwerpunkte, 2. die Desorientierung der Molekeln. Man kann also hier an Stelle von (2) schreiben:

$$S_e = k \ln (w_{\text{tr}}^{\text{fest}} \cdot w_{\text{orient}}^{\text{fest}})$$

Hieraus folgt aber unmittelbar:

$$S_e = k \ln (w_{\text{tr}}^{\text{fest}}) + k \ln (w_{\text{orient}}^{\text{fest}}) = \Delta S_{\text{tr}} + \Delta S_{\text{orient}} \quad (2a)$$

d. h. die gesamte Schmelzentropie setzt sich additiv zusammen aus zwei Anteilen ΔS_{tr} und ΔS_{orient} , von denen der eine durch die Änderung der Schwerpunktsanordnung bzw. durch die translatorischen Freiheitsgrade, der andere durch die Desorientierung bzw. die rotatorischen Freiheitsgrade bedingt ist.

⁸⁾ Proc. Roy. Soc. [London] A 169, 317 [1939]; 170, 464 [1939].

c) Mehratomige Stoffe.

Während bei den einatomigen Stoffen der Ordnungsgrad des Systems allein durch die räumliche Verteilung der Schwerpunkte der Partikeln bedingt ist, muß bei mehratomigen Stoffen noch der durch die gegenseitige Orientierung der Partikeln bedingte Ordnungsgrad berücksichtigt werden. Zunächst ist es wichtig festzustellen, daß beide Einflüsse offenbar weitgehend voneinander unabhängig sind; denn wenn sich die Stoffe der Gruppe II in bezug auf die Schmelzentropie ebenso verhalten wie einatomige, so besagt dies offenbar, daß in diesem Falle beim Schmelzen keine (oder nur eine sehr unbedeutende) Änderung der Orientierungsentropie eintritt, daß sich diese vielmehr bereits im festen Zustand vollzogen haben muß, wo sie gesondert behandelt werden kann. Infolgedessen kann man die Änderung der Schwerpunktsentropie ΔS_{tr} und die Orientierungsentropie ΔS_R rechnerisch getrennt behandeln, wenn sich beide gleichzeitig beim Schmelzpunkt ändern; für die gesamte Schmelzentropie gilt dann, wie bereits oben (Fußn. 7) gezeigt:

$$S_e = \Delta S_{tr} + \Delta S_R$$

Um nun zu S_R zu gelangen, bedarf es wieder einer Modellvorstellung, die aber in diesem Falle zweckmäßig von vornherein dem Bewegungszustand der Partikeln Rechnung trägt. Da die Orientierung der Molekeln im Festkörper bei tiefen Temperaturen sehr ausgeprägt ist, werden wir anzunehmen haben, daß ihre Wärmebewegung hier aus Torsionsschwingungen besteht. Im Prinzip verhalten sich also die Partikeln hier wie sog. Oscillatoren, im Grenzfall kleiner Amplituden wie harmonische Oscillatoren. Bei einer Temperatursteigerung wird die Schwingungsbewegung zunächst anharmonisch; schließlich werden die Amplituden so groß, daß die Partikeln sich „überschlagen“, also hin und wieder aus der einen Gleichgewichtslage in eine andere gelangen. Erhöht man die Temperatur noch weiter, so findet überhaupt keine Pendelung mehr statt, und es beginnt eine Rotation. Zunächst wird bei dieser die Geschwindigkeit noch ungleichförmig sein — beim Durchgang durch die Ruhelage groß, im Punkte der größten Entfernung von dieser aber klein —, doch verwischt sich dieser Unterschied um so mehr, je intensiver die Bewegung (je höher die Temperatur) ist; schließlich verhält sich das Gebilde praktisch wie ein normaler freier Rotator. Es besteht also hier ein kontinuierlicher Übergang von einem schwingenden in einen rotierenden Zustand. Ein derartiges Gebilde pflegt man als einen gehemmten Rotator zu bezeichnen; charakteristisch für diesen ist vor allem, abgesehen von dem Trägheitsmoment, der sog. Hemmungsgrad, oder kurz die Hemmung, d. h. der Betrag an potentieller Energie zwischen einer der Ruhelagen und der Stelle in der Mitte zwischen diesen. Diesen gehemmten Rotator verwenden wir nun als Modell für den jeweiligen Bewegungszustand der Partikeln in bezug auf die für ihre Orientierung maßgebenden Variablen. Es kann kein Zweifel bestehen, daß dieses Modell in großen Umrissen als adäquat zu bezeichnen ist, da sich die Torsionsschwingungen der Molekeln des bei tiefen Temperaturen befindlichen Körpers bei der Erwärmung sicher früher oder später in eine mehr oder weniger freie Drehbewegung verwandeln werden; auf der anderen Seite kann freilich nicht erwartet werden, daß die wirkliche Torsionsbewegung der Molekeln bis in alle Einzelheiten hinein durch den gehemmten (harmonischen) Rotator richtig wiedergegeben wird.

Hauptsächlich vollzieht sich nun die geschilderte Änderung der Torsionsbewegung in Umwandlungspunkten und im Schmelzpunkt, indem hier in der Regel die Hemmung sprunghaft herabgesetzt wird. Wenn wir also in der Lage sind, eine allgemeine Formel für die freie Energie bzw. Entropie des gehemmten Rotators aufzustellen, kann die gestellte Aufgabe im Prinzip als gelöst gelten. Es käme dann lediglich noch darauf an, die Größe der im Einzelfall wirksamen Hemmungen zu ermitteln, da die Größe des Trägheitsmoments fast durchweg als bekannt angesehen werden kann. Hierzu steht uns nun die spezifische Wärme zur Verfügung, freilich nicht die gesamte, sondern der speziell von der Drehbewegung herrührende Anteil, den wir allgemein mit C_R bezeichnen wollen. Leider ist es bisher freilich nur gelungen, die charakteristischen calorischen Funktionen, wie freie Energie, Entropie und spezifische Wärme nur für einen Spezialfall, nämlich den eindimensionalen harmonischen gehemmten Rotator

theoretisch zu berechnen⁹⁾, während die Torsionsbewegung der Molekeln im Kristallgitter bzw. der Flüssigkeit mindestens zweidimensional, in der Regel dreidimensional ist. Solange die Lösung dieser mit sehr erheblichen rechnerischen Schwierigkeiten verknüpften Aufgabe noch nicht gelungen ist, bleibt nichts übrig, als sich vorläufig mit den Formeln für den eindimensionalen gehemmten Rotator zu begnügen, obgleich die auf diese Weise zu erzielenden quantitativen Ergebnisse sicher nicht genau sein werden. In großen ganzen dürfte die durch diese Lücke bedingte Unsicherheit nicht allzu groß sein; denn in den meisten Fällen ist die Hemmung der Partikeln innerhalb des festen Zustandes noch so groß, daß man hier noch mit den bekannten für den harmonischen Oscillator gültigen Formeln rechnen kann. Im Flüssigkeitsgebiet dagegen ist die Hemmung so gering, daß man im wesentlichen die für freie Rotationen abgeleiteten Formeln benutzen kann und an diesen nur eine

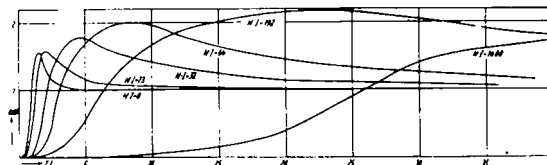


Abb. 4. Rotationswärme C_R eines eindimensionalen gehemmten Rotators für verschiedene Hemmungen.

(H = Hemmung in cal, I = Trägheitsmoment im Vielfachen von $10 \cdot 10^{-40}$ g·cm².) Für n -fachperiodische Rotatoren sind die Temperaturen und Hemmungen mit n^2 zu multiplizieren.

Korrektur anzubringen braucht. Abb. 4 zeigt den generellen Temperaturverlauf der spezifischen Wärme C_R eines eindimensionalen gehemmten Rotators; die verschiedenen Kurven entsprechen einer Veränderlichkeit des Produktes $J \cdot H$ (Trägheitsmoment \cdot Hemmung). Infolge der erwähnten Abnahme der Hemmung beim Schmelzen ändert sich die spezifische Wärme C_R hier sprunghaft; wenn z. B. das Produkt JH im festen Körper 192 beträgt, in der Flüssigkeit aber nur 32, so tritt beim Schmelzpunkt, der bei dem Abszissenwert $T_e = 15$ liegen möge, eine Verminderung der spez. Wärme C_R von 2 auf etwa 1,2 cal ein. Besonders charakteristisch ist aber der Umstand, daß der Temperaturkoeffizient anfangs positiv, später negativ ist. Die Ermittlung des Wärmeanteils C_R aus den unmittelbar gemessenen C_p -Werten (Molwärme bei konstantem Druck) erfordert nun zunächst eine Reduktion auf C_v (Molwärme bei konstantem Volumen); weiterhin müssen die von den Gitterschwingungen (der Schwerpunktsbewegung) sowie die

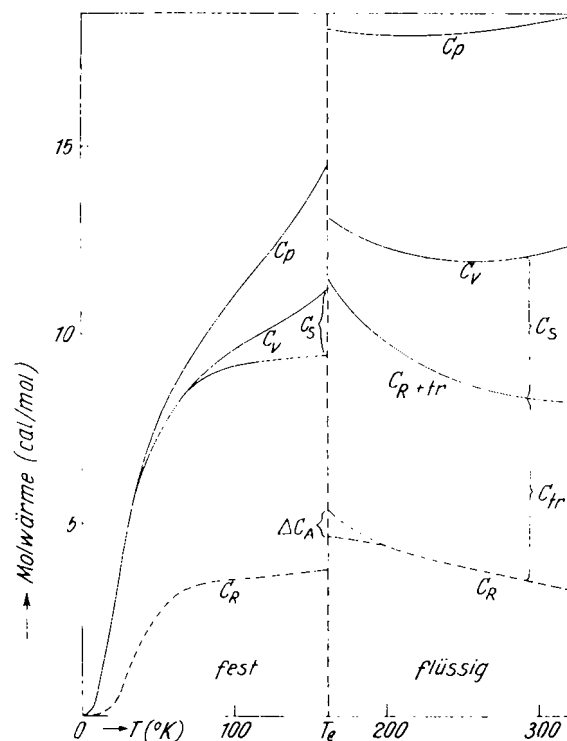


Abb. 5. Molwärmen des CS_2 .

⁹⁾ E. Teller u. K. Weigert, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. **1933**, 218; K. S. Pitzer, J. chem. Physics **5**, 409 [1937]; K. Schröfer, Z. physik. Chem., Abt. B **40**, 357 [1938].

von den intramolekularen Schwingungen herrührenden Anteil der Molwärme (C_{tr} und C_v) abgezogen werden. Auf die Art, wie diese Berechnungen durchzuführen sind, soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden; bemerkt sei nur, daß die hierzu erforderlichen experimentellen Unterlagen gegenwärtig noch recht lückenhaft sind; teilweise muß man sich daher vorläufig mit Abschätzungen begnügen. Als Beispiel ist auf Abb. 5 die in der geschilderten Weise erhaltene C_R -T-Kurve des CS_2 zur Darstellung gebracht. Diese Kurven liefern nun im Prinzip bestimmte Werte für die Hemmung, so daß man imstande ist, auch die von der Torsionsbewegung herrührenden Entropieanteile zu berechnen. Im Gebiet der Flüssigkeit wurde zunächst die für freie Rotatoren gültige Entropie $S_{R \text{ frei}}$ mittels der bekannten Formeln

$$S_{R \text{ frei}} = 4,573 (\log IT - 1,173 \cdot \log s) \quad (\text{gestreckte Molekeln}) \\ S_{R \text{ frei}} = 6,87 (\log IT - 1,01 \cdot \log s) \quad (\text{gewinkelte Molekeln}) \quad (3)$$

(s = Symmetriezahl)

berechnet; um zu den für gehemmte Rotatoren gültigen Werten zu gelangen, wurde von $S_{R \text{ frei}}$ ein gewisser Betrag ΔS_{II} in Abzug gebracht, der (bei bekanntem J und I) unmittelbar einer von K. S. Pitzer (l. c.) berechneten Tabelle entnommen werden konnte. Einige diesbezügliche Ergebnisse sind in Tab. 9 zu-

Tabelle 9. Berechnete und beobachtete Schmelzentropien einiger Stoffe der Gruppe III.

	Θ_p	$S_{R \text{ fest}}$	$S_{R \text{ frei}}$	II (cal)	ΔS_{II}	$S_{R \text{ fl.}}$ $S_{R \text{ frei}} - \Delta S_{II}$	$\Delta S_{R \text{ fl.}}$ $S_{R \text{ fl.}} - S_{R \text{ fest}}$	S_{tr}	$S_{0 \text{ fl.}}$ $S_{0 \text{ fest}} + \Delta S_{R \text{ fl.}}$	$S_{0 \text{ beob.}}$
CO_2	150°	5,45	12,4	~1700	~2,25	10,15	4,7	4,5	9,2	9,25
CO_2	115°	4,7	14,1	~2000	~3,8	10,3	5,6	3,0	8,6	8,41
CS_2	~100°	~6,0	14,4	~1900	~2,9	11,0	5,5	2,2	7,7	6,51
C_2H_6	140°	10,1	17,9	~2000	~3,0	14,9	4,8	3,2	8,0	8,44
C_2H_6	82° (1)	4,0	10,8	(670)	~2,06	8,8	4,8	3,0	7,8	7,6
C_2H_6	189° (2)	4,9	11,2	(670)	~1,79	9,5	4,6	3,0	7,6	7,7

¹⁾ Nur für 2 Freiheitsgrade.

sammengestellt. Für den festen Zustand konnte die Entropie $S_{R \text{ fest}}$ leicht aus der aus dem Temperaturanstieg der Molwärme sich ergebenden charakteristischen Temperatur Θ_p berechnet werden.* Am unsichersten ist die Entropiekorrektur ΔS_{II} , durch welche die genau angebbare Entropie $S_{R \text{ frei}}$ der freien Rotation auf die eines schwach gehemmten Rotators umgerechnet wird. Denn einerseits läßt sich im Flüssigkeitsgebiet die spezifische Wärme C_R meist nur ungenau ermitteln, da sie einen kleinen Bruchteil der gemessenen Molwärme C_p bildet. Andererseits sind die ΔS_{II} -Werte unter Zugrundelegung der für eindimensionale harmonische gehemmte Rotatoren gültigen Formel berechnet, was sicher nur angenähert richtig ist. Es kommt schließlich hinzu, daß die für den gehemmten Rotator gültigen Formeln nur innerhalb enger Temperaturgebiete anwendbar sind, da die Hemmung infolge der Wärmeausdehnung mit steigender Temperatur abnimmt; für die Berechnung der Schmelzentropie war daher eine Extrapolation auf den Schmelzpunkt erforderlich¹⁰⁾.

Zu dem auf diese Weise berechneten Sprung des von der Drehbewegung herrührenden Anteils der Entropie $\Delta S_{R \text{ tr}}$ tritt nun noch der durch die räumliche Verteilung der Schwerpunkte bedingte Anteil ΔS_{tr} hinzu, dessen numerische Werte der Abb. 1 entnommen wurden, indem der Volumensprung ΔV (%) als gegeben angesehen wurde. Wie Tab. 9 zeigt, ist die Übereinstimmung zwischen der so berechneten gesamten Schmelzentropie und der experimentell bestimmten im Hinblick auf die der Berechnung noch anhaftenden Unsicherheiten wohl noch als befriedigend zu bezeichnen.

4. Rotationsumwandlungen im Festkörper.

a) Die Umwandlungsentropie.

Entsprechend dem im vorangehenden beschriebenen Verfahren kann man nun versuchen, auch die Entropiesprünge bei denjenigen Umwandlungen im festen Zustand zu berechnen, die dort durch eine Richtungsdesorientierung der Partikel zustande kommen. In gewisser Hinsicht ist die Aufgabe sogar etwas einfacher als bei der Berechnung der Schmelzentropie von Stoffen der Gruppe III, da hier der Entropieanteil ΔS_{tr} ganz fortfällt. Für die spez. Wärme C_R des unmittelbar unterhalb der Flüssigkeit beständigen Zustandes ergeben sich dann meist Werte, die nur wenig oberhalb R bzw. $3/2 R$ cal liegen, die also einer praktisch freien Rotation entsprechen.

¹⁰⁾ In Fällen, bei denen sich die C_R -Werte bis in die unmittelbare Nähe des Schmelzpunktes ermitteln lassen, wie beim CS_2 , findet man hier abnorm hohe Werte, die offenbar von einem durch die Molekularattraktion bedingten Anteil (ΔU_A) der Molwärme herrühren.

In einigen Fällen muß darauf geachtet werden, daß die an sich für den Grenzfall sehr hoher Temperaturen gültigen, aber hier in der Regel ohne weiteres verwendbaren Entropieformeln (5) nicht mehr ansprechen. Dies gilt namentlich für das Methan, bei welchem

$S_{R \text{ frei}}$ durch eine graphische Integration des Ausdrucks $\int_0^{T_0} \frac{C_R}{T} dT$

ermittelt wurde. Die Kurve der C_R -Werte wurde einer Berechnung A. W. Maves¹¹⁾ entnommen. Es ergab sich hierbei, daß man zur Berechnung der Entropie des praktisch ungehemmten Methan-Rotators oberhalb T_0 im Verhältnis zu der des gehemmten Rotators unterhalb von T_0 zweckmäßig nicht die Mischkurve, sondern die Gleichgewichtskurve (Interkombinationskurve) zugrunde zu legen hat. Dies soll jedoch nicht besagen, daß im festen Zustande die Methan-Modifikationen miteinander kombinieren, was bereits durch eine Untersuchung der Nullpunktsentropie des Methans ausgeschlossen worden ist¹²⁾. Der Befund ist vielmehr so zu verstehen: Die entarteten Rotationsniveaus des ersten angeregten Rotationszustandes werden durch die Hemmung derart aufgespalten, daß einige Zustände energetisch mit dem gestörten Zustand des unangeregten Rotationszustandes zusammenfallen und die andern mit den gestörten Zuständen eines noch höher angeregten Rotationsniveaus. Da nun T_0 beim Methan sehr niedrig liegt, befinden sich demnach noch unterhalb des Umwandlungspunktes alle Rotatoren praktisch in dem energetisch tiefsten Zustand; verringert man nun

die Hemmung, so können gerade wegen des Interkombinationsverbots die Molekel nicht alle in den tiefsten Rotationszustand des freien Rotators übergehen, es muß vielmehr eine Anzahl in höher angeregte Zustände gebracht werden, wozu ein zusätzlicher Energieaufwand erforderlich wird. Da der Energieaufwand bei der Interkombinationskurve zwischen zwei Temperaturen größer ist als bei

der Mischkurve, so läßt sich diesem Effekt in erster Näherung eben dadurch Rechnung tragen, daß man mit der Interkombinationskurve an Stelle der Gleichgewichtskurve rechnet. Bei einer genaueren Berechnung müßte man die Störung der einzelnen Rotationsniveaus durch das Hemmungspotential ins einzelne gehend berücksichtigen. Bei den Molekeln CF_4 , CCl_4 liegen die Umwandlungstemperaturen so hoch, daß bereits unterhalb T_0 eine Zahl der Rotatoren sich in höheren — freilich gestörten — Quantenzuständen befindet. Bei der Verringerung der Hemmung braucht dann, wenigstens im Mittel, nicht noch ein wesentlicher zusätzlicher Energie- bzw. Entropieaufwand geleistet zu werden, so daß bei diesen Stoffen in normaler Weise gerechnet werden kann.

Eine grundsätzlich andere Art der Berechnung ist erforderlich bei Stoffen mit mehreren Umwandlungspunkten. Nach K. Schäfer hat man anzunehmen, daß bei der ersten (am tiefsten liegenden) Umwandlung sich der Bewegungszustand der Molekeln nur unwesentlich ändert; die Umwandlungswärme bzw. Umwandlungsentropie rührt hier in erster Linie daher, daß die Molekeln bei tiefer Temperatur sämtlich einseitig orientiert sind und daß beim Umwandlungspunkt eine Richtungsdesorientierung eintritt in der Weise, daß nunmehr ein Teil der Molekeln in verschiedene, nahezu gleichberechtigte Orientierungen umspringt, wie dies bereits für den einfachsten Fall in der letzten Spalte der Tab. 1 schematisch zur Darstellung gebracht wurde. Die Berechnung der Umwandlungsentropie ist in solchen Fällen sehr einfach, u. zw. gilt hier:

$$\Delta S_R (U) = R \log \sigma,$$

wenn σ die Anzahl der nahezu gleichberechtigten Orientierungen darstellt¹³⁾. In vielen Fällen, z. B. beim HBr , dem CII_4 usw. ist σ (entsprechend Tab. 1) gleich 2 zu setzen. Bei Molekeln geringerer Symmetrie erhält σ höhere Werte, z. B. gilt für H_2S und PI_3 wahrscheinlich $\sigma = 4$; eine sichere Aussage ist in solchen Fällen allerdings nur möglich, wenn das betr. Kristall-

¹¹⁾ Ann. Physik **30**, 555 [1937].

¹²⁾ Vgl. A. Frank u. K. Clausius, Z. physik. Chem., Abt. B **36**, 201 [1937]; den weiteren Ausführungen dieser Autoren, die dort den Zusammenhang der rotatorischen Eigenschaften einer Molekel mit dem Phänomen der sog. Rotationsumwandlung in Abrede stellen, können wir uns indessen nicht anschließen.

¹³⁾ Selbstverständlich sind diese Orientierungen energetisch nicht völlig gleichberechtigt; vielmehr ist eine von ihnen bevorzugt; andererseits würde sich diese bei tiefer Temperatur nicht allein einstellen. Aber der Energieunterschied ist nicht sehr erheblich. Der Grund, weshalb die Besetzung der höher liegenden Zustände nicht innerhalb eines größeren Temperaturintervalls, sondern von tiefer Temperatur kommend ziemlich scharf bei einem bestimmten Punkt einsetzt, beruht darauf, daß es sich hier um ein sog. „kooperatives Phänomen“ handelt, worauf wir w. u. noch eingehen werden. Charakteristisch für die Umwandlungspunkte ist übrigens die Tatsache, daß die Energieänderung hier nach tiefen Temperaturen meist viel schärfer begrenzt ist als nach hohen, wofür die von K. Clausius gemessene Molwärme des H_2Se (Abb. 7) ein schönes Beispiel bietet. Denn in unmittelbarer Nähe des Umwandlungspunktes ist die Besetzung der verschiedenen Niveaus wegen ihres Energieunterschiedes noch nicht ganz gleichmäßig; dieser Zustand kann nur allmählich bei steigender Temperatur erreicht werden.

gitter genau bekannt ist. Zwar erfährt bei derartigen Orientierungsumwandlungen auch die Torsionsbewegung eine Änderung (im Sinne einer Herabsetzung der Hemmung), doch ist diese i. allg. nur geringfügig, d. h. die Molekeln führen auch

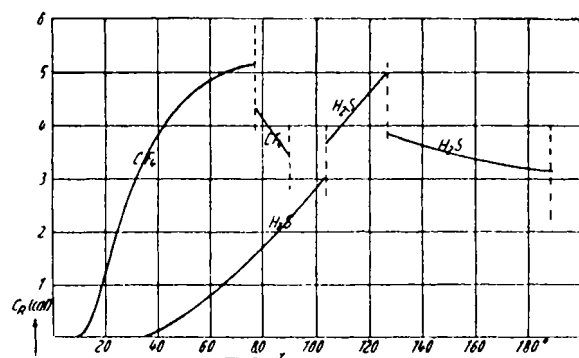


Abb. 6. Rotationswärme des CF_4 und H_2S im festen Zustand.

oberhalb des Umwandlungspunktes noch Torsionsschwingungen, u. zw. mit einer etwas verminderten Frequenz aus. Als Beleg hierfür möge Abb. 6 dienen, auf welcher der Temperaturverlauf des Anteils C_R des H_2S und CF_4 dargestellt ist; wie ersichtlich,

Tabelle 10. Berechnete und beobachtete Umwandlungsentropien einiger Stoffe der Gruppe II.

	Θ_P	S_{RI}	$\Delta S_{RI}^{(0)}$	$S_{RI} \text{ II frei}$	H (cal)	ΔS_{II}	$S_{RI} \text{ II}$	$S_{RI} \text{ II} - S_{RI}$	$S_{II} \text{ beob.}$
HCl	275°	1,0		5,4	(450)	$\sim 1,0$	4,5	3,4	2,80
CO	100°	2,4	1,38*	8,1	(350)	$\sim 1,5$	6,6	2,8	2,46
N_2	65°	2,2		4,915	(150)	$\sim 1,0$	3,9	1,7	1,45
H_2S	$\begin{cases} 315^\circ \\ 250^\circ \end{cases}$	$\begin{cases} 1,2 \\ 2,7 \end{cases}$	$\begin{cases} 2,6^*) \\ 2,75 \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ 7,22 \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ 450 \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ 0,9 \end{cases}$	$\begin{cases} 2,0 \\ 6,3 \end{cases}$	$\begin{cases} 3,4 \\ 0,85 \end{cases}$	$\begin{cases} 3,40 \\ 0,86 \end{cases}$
PH_3	$\begin{cases} 190^\circ \\ 120^\circ \end{cases}$	$\begin{cases} 0,62 \\ 4,5 \end{cases}$	$\begin{cases} 2,4^{**} \\ 2,75 \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ 8,85 \end{cases}$	$\begin{cases} 120 \\ \sim 230 \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ \sim 0,5 \end{cases}$	$\begin{cases} 2,0 \\ 8,35 \end{cases}$	$\begin{cases} 3,8 \\ 1,1 \end{cases}$	$\begin{cases} 3,76 \\ 1,32 \end{cases}$
CH_4	80°	0,6	1,38	3,8	(~ 120)	$\sim 0,8$	3,0	1,0	0,77
CD_4	$\begin{cases} 70^\circ \\ 90^\circ \end{cases}$	$\begin{cases} 1,1 \\ 2,33 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,4 \\ 1,38 \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ 7,6 \end{cases}$	$\begin{cases} 150 \\ \sim 370 \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ \sim 1,4 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,57 \\ 6,25 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,0 \\ 12,5 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,9 \\ 2,2 \end{cases}$
CF_4	80°	5,9		12,3	(~ 370)	$\sim 1,5$	10,8	(4,9)	4,63
C_2F_4	70°	13,0		20,4	(~ 1350)	$\sim 2,4$	18,0	5,0	4,79

*) Beim CO bleibt der Anteil $\Delta S_{RI}(0)$ bis zum absoluten Nullpunkt erhalten; d. h. der teilweise desorientierte Zustand friert hier ein.

**) Ein Teil der Umwandlungsentropie (0,15 bzw. 0,35 Clausius) wird erst oberhalb T_{II} frei (vgl. Fußnote 13).

nimmt beim H_2S C_R beim Überschreiten des unteren Umwandlungspunktes zwar zu, doch bleibt der Temperaturkoeffizient noch positiv, so daß durch die für Oscillatoren geltende Plancksche Formel wenigstens noch eine angenäherte Wiedergabe des Kurvenverlaufs (mit einer kleineren Frequenz) möglich ist. Das Ergebnis der für eine Anzahl Stoffe der Gruppe II ausgeführten Berechnungen der Umwandlungsentropie ist in Tab. 10 wiedergegeben. Eine Reihe der in die Berechnung ein-

gehenden Zahlen konnte allerdings vorläufig nur durch Abschätzung gewonnen werden; im einzelnen wird sich daher noch manches ändern, sobald wir über zuverlässigere experimentelle Unterlagen, insbes. bezüglich der Differenz $C_R - C_V$, verfügen und im Besitz einer Theorie des mehrdimensionalen gehemmten Rotators gelangt sind. Im großen ganzen gewinnt man aber trotzdem den Eindruck, daß die angegebene Art der Berechnung erfolgreich ist. Bemerkenswert ist der Umstand, daß sich für die Hemmung bei den Stoffen der Gruppe II in ihrer festen unterhalb des Schmelzpunktes beständigen Modifikation kleinere Werte ergeben als bei vergleichbaren Stoffen der Gruppe III im flüssigen Zustande. Im Hinblick auf die hohe zentrale Symmetrie der erstgenannten Molekeln ist dieses Ergebnis wohl nicht überraschend; immerhin erscheint es angebracht, darauf noch einmal ausdrücklich hinzuweisen. Wie nämlich bereits eingangs (im Abschnitt 2) hervorgehoben wurde, hat man anzunehmen, daß die Desorientierung der Molekeln der Gruppe II beim Schmelzen nur noch eine unwesentliche Änderung erfahren kann. Damit dies möglich ist, muß aber die Hemmung schon unterhalb des Schmelzpunktes recht gering sein. Die für die unmittelbare Nachbarschaft der Umwandlungspunkte erhaltenen Hemmungen sind zwar noch nicht ausreichend klein, doch ist bis zum Schmelzpunkt zweifellos mit einer weiteren, nicht unerheblichen (durch die Volumenzunahme) bedingten Herabsetzung der Hemmung zu rechnen, die übrigens durch die bereits erwähnte relativ starke

Abnahme von C_R mit steigender Temperatur auch experimentell bestätigt wird.

b) Einige charakteristische Besonderheiten der Orientierungs- und Rotationsumwandlungen.

Bei den vorangehenden Entropieberechnungen genügte zwar eine im wesentlichen summarische Betrachtungsweise; doch ist es nunmehr von Interesse, auf einige Besonderheiten näher einzugehen, die für den Umwandlungsvorgang als solchen charakteristisch sind. Wir müssen uns hier allerdings auf einige wenige Punkte beschränken¹⁴⁾, obgleich im vergangenen Jahrzehnt zahlreiche Spezial-

untersuchungen über diese Art der Umwandlungen ausgeführt wurden, die eine Fülle interessanten und verschiedenartigen Tatsachenmaterials ergaben.

1. In vielen Fällen — freilich keineswegs durchweg — sind die Umwandlungspunkte unscharf; es vollzieht sich also die Umwandlung nicht sprunghaft, sondern kontinuierlich,

14) Ausführlichere zusammenfassende Darstellung bei A. Eucken, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 126 (1939).

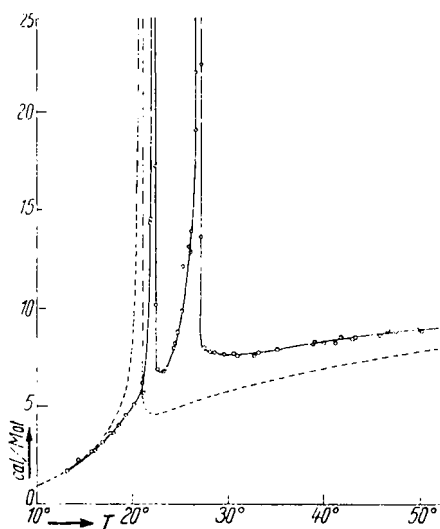


Abb. 7. Molwärme des CD_4 (ausgezogen) und des CH_4 (gestrichelt).

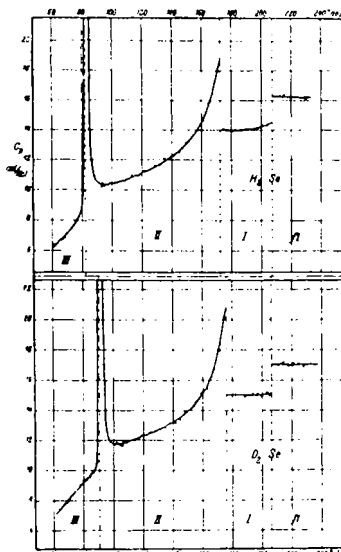


Abb. 8. Molwärme der kondensierten Selenwasserstoffe.

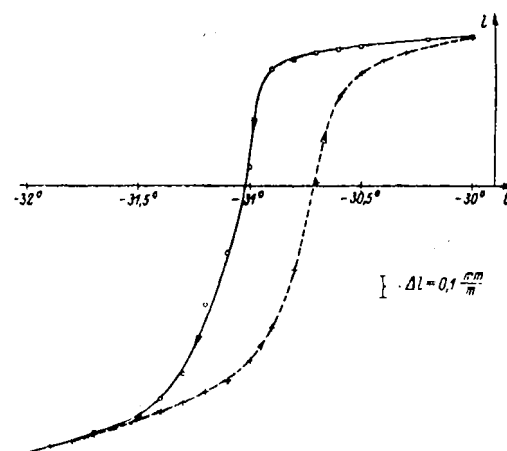
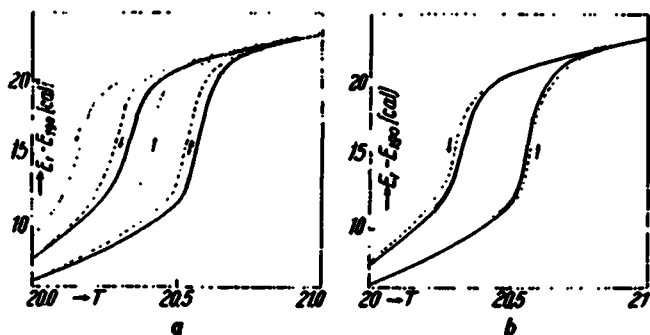


Abb. 9. Thermische Hysteresisschleife bei Verfolgung der Länge eines NH_4Cl -Kristalls.

2. Oft geht die Umwandlung bei der Erwärmung auf einem etwas anderen Wege vor sich als bei der Abkühlung: stellt man irgendeine charakteristische Eigenschaft, z. B. den Energieinhalt oder das Volumen bzw. die Länge eines



1. Abhängigkeit von R und T von α und β .
 Methan I. Methan II.
 Methan III und IV.

Ultraschall auf die Versuchssubstanz, insbes. HBr (vgl. Abb. 11) einwirken lassen¹³⁾; das Ergebnis war durchaus negativ. In gleicher Weise blieben Impfversuche erfolglos¹⁴⁾; auch die Anwesenheit eines geeigneten Lösungsmittels, durch die sonst die Umwandlung allotroper Modifikationen erleichtert und beschleunigt wird, führte nicht zum Ziel¹⁵⁾. In keinem Falle kam man von der Hysteresisschleife frei. Diese auffallende Stabilität der Hysteresisschleife hat man zweifellos als ein besonders charakteristisches Merkmal der Orientierungs- bzw. Rotationsumwandlungen anzusprechen.

¹³⁾ A. Kucken u. W. Götter, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. N. F.,
Folge 11, 2, 107 [1937]. ¹⁴⁾ A. Kucken u. E. Schröder, ebenda 3, 65 [1938].

Eine quantitative Theorie des Vorgangs wurde von K. Schäfer entwickelt¹⁷⁾; ohne auf Einzelheiten einzugehen, sei nur bemerkt, daß sie in durchaus befriedigender Weise nicht nur die Möglichkeit

Temperaturgebiet von wachsendem Umfang aus; gleichzeitig erniedrigt sich das bei reinem Methan noch sehr ausgeprägte Maximum der spezifischen Wärme mehr und mehr.

Nimmt man der Einfachheit wegen zunächst an, bei tiefer Temperatur sei eine Reihe von Bezirken von verschiedener Größe vorhanden, so werden sich beim Erwärmen zunächst die kleinen, dann erst die größeren Bezirke desorientieren, d. h. kurz vor Beendigung der gesamten Umwandlung ist nur noch eine Anzahl relativ großer geordneter Bezirke vorhanden.

¹⁰⁾ Zu einer ähnlichen Vorstellung ist man auch bei ferromagnetischen Metallen gelangt: in sehr kleinen Bezirken sind hier die atomaren Magnete gleich orientiert, doch wechselt die Orientierung von Bezirk zu Bezirk.

Kühlt man nun wieder ab, so beginnt die Orientierung an sehr vielen Stellen. Dabei ist aber die Bildung von Bezirken bestimmter Orientierung zunächst noch wenig ausgeprägt; vielmehr variiert der Orientierungsgrad von Punkt zu Punkt innerhalb ziemlich weiter Grenzen, wobei aber schon ein nicht unerheblicher Teil der Orientierungsenergie frei geworden sein kann. Kühlt man nun weiter ab, so bilden sich die erwähnten Bezirke nach und nach immer stärker aus; zunächst sind sie aber noch nicht ganz scharf abgegrenzt, so daß sie als Ganzes noch nicht als völlig stabilisiert gelten können, und daß noch ein weiteres Wachstum möglich ist. Schließlich wird ein Punkt erreicht, bei dem sämtliche Molekeln irgendwie einorientiert sein müssen, u. zw. teilweise in großen, teilweise in kleinen Bezirken. Wahrscheinlich kann man hier durch Variation der Abkühlungsgeschwindigkeit den Vorgang innerlich innerhalb gewisser Grenzen beeinflussen, indem sich bei langsamer Abkühlung mehr große, bei schneller mehr kleine Bezirke bilden. Insgesamt ist es hiernach aber einleuchtend, daß sich die Substanz bei einer bestimmten Temperatur im mittleren Gebiet der Umwandlung im Falle der Erwärmung in einem merklich anderen Zustand befindet als bei der Abkühlung, und daß beide Zustände nicht ohne weiteres ineinander übergehen können. Vom thermodynamischen Standpunkt betrachtet ergibt sich das Bild, daß hier innerhalb eines endlichen Intervalles zwei Zustände nahezu gleicher freier Energie existieren: Das eine Mal ist die innere Energie und Entropie verhältnismäßig groß, das andere Mal verhältnismäßig klein, doch bleibt die Differenz $F = U - TS$ in dem betr. Intervall für beide Zustände gleich groß, so daß jeder Impuls einer gegenseitigen Umwandlung fehlt.

Die voranstehend dargelegte Vorstellung wird -- wenigstens indirekt -- bestätigt durch das Verhalten der Substanz, wenn man im mittleren Gebiet der Hysteresisschleife die Erwärmung unterbricht und wieder abkühlt, sowie umgekehrt, wenn man zunächst bis in das Hysteresisgebiet abkühlt und dann wieder erwärmt (vgl. Abb. 13). Bis zu den Punkten 1 und 4 verhält sich die Substanz reversibel, d. h. bei der Wiederabkühlung bzw. Wiedererwärmung wird der ursprüngliche Kurvenast rückwärts durchlaufen. Dies besagt, daß sich im aufsteigenden Ast bis dahin nur die Orientierung innerhalb

der Bezirke etwas ändert, daß aber die Bezirke als Ganzes intakt bleiben, beim absteigenden Ast ist die Orientierung bis zum Punkt 4 so wenig ausgeprägt, daß eigentlich überhaupt noch keine Bezirke vorhanden sind. Wenn man dagegen vom Punkt 2 aus abkühlt, bleiben die großen noch vorhandenen Bezirke unverändert, und es vollzieht sich nun eine vollständige

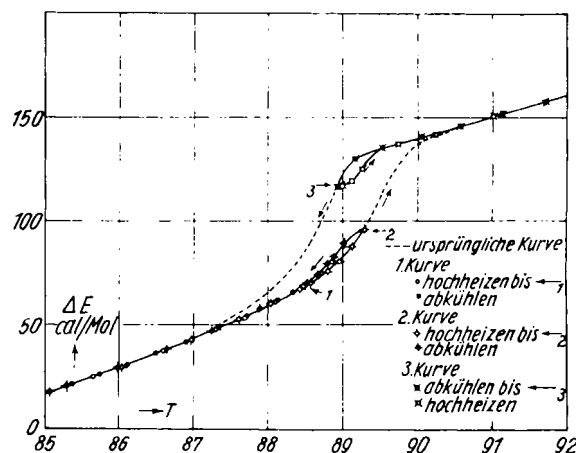


Abb. 13. Hysteresisschleifen des HBr ohne und mit Unterbrechungen.

Neubildung der bereits desorientierten kleinen Bezirke. Da dies in der gleichen Weise geschieht wie bei der Abkühlung der gesamten Substanz von einer Temperatur außerhalb des Umwandlungsgebietes her, verläuft die Abkühlungskurve jetzt im wesentlichen dem Abkühlungsast der großen Hysteresisschleife parallel. Kühlt man zunächst ab und erwärmt dann wieder, so spielt sich ein ganz analoger Vorgang ab. Die Kurve verläuft zunächst ein kleines Stück mit einer Neigung, die der jeweiligen normalen Molwärme entspricht, d. h. es findet noch keinerlei Rückverwandlung statt, da die bereits gebildeten Bezirke erhalten bleiben, bis diejenigen Temperaturen erreicht werden, bei denen ihr spontaner Abbau erfolgt

Eingeg. 22. Dezember 1941. [A. 4.]

Über die direkte Einführung der Sulfo-Gruppe in aliphatische Verbindungen mit Hilfe von Chlor-Schwefeldioxyd-Gemischen und mittels Sulfurylchlorid*)

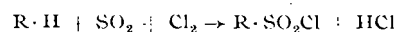
Von Prof. Dr.-Ing. habil. JOH. HEINR. HELBERGER, Techn.-chem. Inst. d. T. H. Berlin

Textilhilfsmittel, die als löslich machende Gruppe den Sulfonsäure-Rest enthalten, zeichnen sich durch wichtige Vorzüge, insbes. ihre weitgehende Kalk- und Säurebeständigkeit gegenüber den die Carboxyl-Gruppe enthaltenden Seifen aus. Diese Vorzüge bedingen die immer größer werdende Verbreitung der capillar-aktiven Sulfonate, und die intensive Bearbeitung dieses Gebietes findet ihren Niederschlag in einer außerordentlich reichhaltig gewordenen Patentliteratur, deren großer Umfang es dem Fernerstehenden schwer macht, sich auch nur einigermaßen hindurchzufinden.

Die Verknüpfung der Sulfonsäure-Gruppe mit dem hydrophoben Kohlenwasserstoffrest kann in sehr vielfältiger Weise geschehen, und wer den Versuch unternimmt, die erwähnte Patentliteratur einem näheren Studium zu unterziehen, wird sich des Eindrucks nicht erwehren können, daß hier bereits alle Möglichkeiten der klassischen organischen Chemie weitgehend ausgeschöpft wurden. Man wird aber auch zu der Feststellung kommen, daß bei den meisten Sulfonaten die Sulfonsäure-Gruppe nicht direkt mit dem hydrophoben Kohlenwasserstoffrest verbunden ist, sondern durch Vermittlung von Atomen oder Atomgruppen, wie dies bei den Fettalkoholsulfonaten oder den Waschmitteln vom Typ des Igepon A oder Igepon T der Fall ist. Diese Erscheinung dürfte nicht zuletzt ihren Grund darin haben, daß es, im Gegensatz zur aromatischen Reihe, bisher außerordentlich schwer war, die Sulfo-Gruppe in Paraffine, besonders höhermolekulare, direkt einzuführen.

Hier hat das von dem Amerikaner Reed vor kurzem aufgefundene ebenso einfache wie wissenschaftlich interessante

Verfahren der Sulfochlorierung gründlichen Wandel geschaffen. Das Verfahren besteht darin, auf gesättigte Kohlenwasserstoffe gleichzeitig Chlor und Schwefeldioxyd einwirken zu lassen; nach der summarischen Gleichung

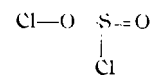


erhält man unter Entbindung von Chlorwasserstoff die Chloride aliphatischer Sulfonsäuren in so glatter Reaktion, daß man berechtigt ist, die Sulfochlorierung in der aliphatischen Reihe der Sulfonierung mit Hilfe der altbekannten Sulfonierungsmittel in der aromatischen Reihe als gleichberechtigt an die Seite zu stellen; denn daß es keinerlei Schwierigkeiten macht, die Sulfochloride durch Verseifung in die Sulfonsäuren oder deren Salze zu verwandeln, bedarf keiner weiteren Erwähnung.

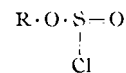
Das Gebiet ist in der Literatur bisher noch sehr wenig behandelt worden.

Die neue Reaktion wurde von Reed zuerst in dem 1936 erteilten A. P. 2046090 beschrieben, aber zunächst unrichtig gedeutet.

Nach der gegebenen Beschreibung sollen Chlor und Schwefeldioxyd zunächst zu einem sehr reaktionsfähigen Zwischenprodukt der Formel



zusammentreten, das dann mit dem Kohlenwasserstoff weiter reagiert unter Bildung von Estern der Chlorsulfinsäure.



Durch Wasser soll dann diese Ester-Gruppe hydrolysiert werden

*) Vorgelesen am 29. April 1941 in Wien anlässlich der 2. Kriegsarbeitsstagung der Deutschen Gesellschaft für Fettforschung und des VDI, Arbeitsgruppe für Fettchemie.