

DIE CHEMIE

(Angew. Chemie, neue Folge)

55. Jahrgang, Nr. 21/22, Seiten 163 - 178, 23. Mai 1942

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. Inmerhin 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 Partikeln¹⁾ 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 einfache 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 einigermaßen 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 Moleküle,

¹⁾ Nach einem Vortrag in der Medizin-Naturwiss. Gesellschaft in Jena am 20. November 1941.

²⁾ 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.

2. die gegenseitige Orientierung benachbarter starrer Moleküle (in bezug auf ihre Richtung),
3. Die jeweilige Gestalt der Moleküle, 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 Moleküle, 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 Moleküle 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 Moleküle 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 Molekülgestalt auf den Schmelzvorgang.

Gruppe Nr.	Gestalt der Molekel	Atomzahl der einzelnen Molekel	Orientierung der Molekel		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	Kettenmoleküle (Paraffine)	veränderlich	mehr als 20	sehr ausgeprägt	teilweise vorhanden
VI	Langkettenmoleküle (Kautschuk)	veränderlich	mehr als 1000	teilweise vorhanden	schwach
VII	Mehrdimensionale Komplexe bzw. Assoziation kleinerer Moleküle (H_2O)				Kristalle: Netztartige Verknüpfung der Moleküle Flüssigkeit: Teilweises Auftrennen der Verknüpfungen

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 Moleküle 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 lang gestreckten) Moleküle vernichtet wird. Es folgen die eigentlichen (verformbaren) Langkettenmoleküle (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 Moleküle, bei denen eine mehr oder weniger ausgeprägte Neigung einer gegenseitigen chemischen Verkettung besteht. Im Kristallgitter sind die Partikeln meist gleichzeitig an mehrere Nachbarmoleküle 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 Molekulkomplexe, 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 Moleküle ab; als eigentliche korpuskulare Bausteine sowohl des Kristalls als auch der Flüssigkeit hat man in diesem Falle die Doppelmoleküle anzusehen (Beispiel: Ameisensäure, Essigsäure, N_2O_4 u. dgl.).

Die grob schematisch 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 Moleküle 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 Moleküle 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 associerenden Flüssigkeiten, indem sich hier bestimmte Aussagen über die gegenseitige Verkettung der Moleküle 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 (L_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 ($T_s \approx 0,66 T_k$), 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 $L_e/T_e = S_e$, 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	83,85	280,8	3,35	14,4	0,958
Ne	24,57	80,1	3,28	15,1	0,906
D ₂	18,05	47	2,52	13	0,81
H ₂	13,95	28	2,08	12,2	0,63
Zn	692,6	1 770	2,55	7,6	0,586
Ca	594	1 460	2,48	5,1	0,570
Hg	234	560	2,40	3,06	0,372
Pb	600,5	1 220	2,03	3,61	0,296
Tl	575	1 080	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	336	540	1,61	2,36	0,324
NaCl	1 073	3 600*	3,35	30	0,623
KCl	1 042	3 210*	3,08	23	0,615

Je α -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
HJ	222,3	686	3,09	-	0,936
HBr	186,2	575	3,09	-	0,902
HCl	158,9	476	2,99	-	0,845
CO	68,1	200	2,98	-	0,834
N ₂	63,28	172,3	2,73	7,5	0,817
O ₂	54,32	53,3	0,98 (1)	-	0,603
H ₂ S	187,6	568	3,03	-	0,883
D ₂ S	187,1	545	3,02	-	0,88
H ₂ Se	207,4	601	2,90	-	0,97
D ₂ Se	206,2	596	2,89	-	(0,97)
PH ₃	139,4	274,4	1,97	5,5	0,752
SP ₃	225,5	1200	5,32 (1)	37,3	1,075
C(CH ₃) ₄	250,5	778	3,63	-	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)
CCl ₄	250,3	577,2	2,31	5,22	0,716
Cyclohexan	279	623	2,28	3,56	0,616
CF ₄	89,5	167,6	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

²⁾ Kurze zusammenfassende Darstellungen der mittels der Röntgenstrahlen für die Struktur der Flüssigkeiten erhaltenen Ergebnisse finden sich in den Artikeln K. Hermans u. E. Fischer in der Physik regelmaß. Ber. 4, 63 [1930]; 8, 113 [1940].

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 Moleküle stattfinden, woraus sich unmittelbar (auch ohne Hinzunahme sonstiger Erfahrungen) die Schlußfolgerung ergibt, daß die für den Flüssigkeitszustand zweifellos charakteristische Desorientierung der Moleküle bereits im festen Zustand vollzogen sein muß.

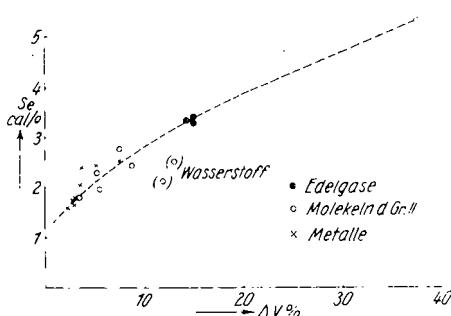


Abb. 1. Schmelzentropie in Abhängigkeit vom Volumensprung ΔV (%).

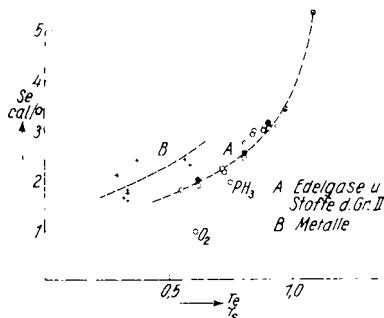


Abb. 2. Abhängigkeit der Schmelzentropie vom Verhältnis T_e/T_s

Tabelle 4.

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

	T_e	I_e	$S_e = I_e/T_e$	ΔV (%)	T_e/T_s
CO_2	216,55	2 000	0,25	28,5	1,111
N_2O	182,3	1 563	0,58	0,989	
SCO	134,31	1 120	0,41	11,6	0,600
CS_2	161,4	1 050	0,51	6,7	0,504
Br_2	267	2 580	0,66		0,803
Cl_2	172,12	1 531	0,89		0,72
C_2H_2 , C_2H_6 , CH_3	240,93	2 206,7	0,16		0,803
$(\text{CN})_2$	245,27	1 938	0,90		0,974
HCN	259,8	2 009	0,73		0,869
C_2H_4	103,97	800,8	0,70	11,6	0,614
C_2H_6	89,87	682,9	0,60	12	0,487
SO_2	197,6	1 769	0,05		0,73
CHCl_3	210	228	0,93		0,628
SiO_4	203,4	1 845	0,06	~14	0,615
$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	278,5	2 350	0,44	13,4	0,789
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	242,4	2 000 (?)	0,25	~10	0,564
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	206,9	2 521	0,44	~10	0,584
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	177,9	1 543	0,07		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 Moleküle 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 Molekülorientierung hier bis zum Schmelzpunkt erhalten bleibt. Ein Parallelismus zwischen Schmelzentropie und Volumenänderung ist bei dieser Gruppe beim Vergleich ähnlich gebauter Molekülen (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_{u_1}	S_{u_1}	T_{u_2}	S_{u_2}	S_e	ΣS
HI	70	0,27	125	1,54	3,09	4,90
HBr	89	0,71	~115	1,44	3,09	5,24
HCl			98,4	2,89	2,99	5,88
CO			61,5	2,46	2,93	5,39
N_2			35,4	1,45	2,73	4,48
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
D_2Se	82,3	4,57	172,5	1,55	2,90	8,92
D_2Te	90,5	5,14	176	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	4,40	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
CG_4			225,5	4,79	2,31	7,10
Cyclohexan			185,9	8,60	2,23	10,83
CF_4			76,3	4,63	1,87	6,50
SiH_4			63,5	2,32	1,80	4,42

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. n. 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 Kettenmolekülen (normale Paraffine).

	T_e	I_e	$S_e = I_e/T_e$	S_e/n
C_3	84,5		842	0,97 7,78
C_4	134	1 042		{ 4,71 ^{a)} 3,13
C_5	144	200		12,49
C_6	178	3 110		13,9 2,77
C_7	182,7	3 370		17,4 2,90
C_8	216	4 030		18,4 2,63
C_9	219,5	5 280		24 2,07
C_{10}	243,1	6 870		28,2 2,82
C_{11}	247,2	5 330		{ 4,48 ^{b)} 2,54
C_{12}	263,5	8 740		27,0 2,75
C_{14}	288,5	10 570		36,7 2,02
C_{20}	300,5	14 080		47,5 2,23

^{a)} Umwandlungsentropie bei 107°.

^{b)} 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 selbstständig wäre. Im Hinblick auf die gegenseitige Beweglichkeit (Drehbarkeit) der Radikale ist dieses Ergebnis nicht ganz unplausibel.

Tabelle 7.
Schmelzdaten einiger associerender Stoffe.

	T_e	I_e	$S_e = I_e/T_e$	T_e/T_s	I_s/T_s	Bemerkungen
H_2O	273,15	1 433	5,25	0,732	26	$\text{H}_2\text{S}: \Sigma S = 7,38$; IV negativ
CH_3OH	172,2	757	4,38	0,512	25	$\text{CH}_3\text{I}: S_e = 10,8$
Butylalkohol (tertiär)		1,62	5,5	0,895	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	23,1	$\text{PH}_3: \Sigma S = 7,06$
NO	109,4	550	5,03	0,90	26,7	$\text{CO}: \Sigma S = 5,39$

Der Vollständigkeit wegen sind in Tab. 7 noch einige Zahlen für associerende Stoffe zusammengestellt. Typisch für diese sind bekanntlich abnorm hohe Werte der Verdampfungsentropie I_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 Molarwärme des unterhalb des Umwandlungspunktes beständigen Zustandes auch oberhalb dieses Punktes voraus (entsprechend dem Vorhersagen nur eines Kristallzustandes bei den Stoffen der Gruppe II). Für das Weitere ist aber die Art der Ermittlung der Entropieänderung des totalen Schmelzprozesses unerheblich.

5) Da 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 Molekgewicht 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 nichtassocierenden Stoffen. Beim NH_3 und NO ist die Association 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 Einzelmoleküle 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 höhleren 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 Reglosigkeit hinzielende Schüttel-(Wärme-) Bewegung. Letztere bedingt normalerweise (z. B. bei Vorhandensein einfacher Zentralkräfte) eine Volumenverminderung. 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 (zuwenden 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

1

— 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 allgemeine Gaskonstante je Partikel gleichzusetzen. Wenn wir diese Gleichung speziell auf den Schmelzvorgang anwenden, so erhalten wir mit $\Delta S = S_e - L_e/T_e$

$$S_e = L_e/T_e = k \ln w_{\text{fest}}/w_{\text{fl}} = k \ln \varphi_{\text{fest}}/\varphi_{\text{fl}} \quad (2)$$

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_e . 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 nun mehr 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 I (Enthalpie), S und G besteht nun nach Gibbs und Helmholtz die Gleichung:

$$G = I - TS$$

Für den Fall des Gleichgewichts zweier Zustände resultiert also

$$I_1 - TS_1 = I_2 - TS_2 \quad \text{oder} \quad \frac{I_1 - I_2}{T} = S_1 - S_2$$

Speziell beim Schmelzvorgang entspricht die Differenz $I_1 - I_2$ der Flüssig - Fest unmittelbar der Schmelzwärme L_e ; 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 Unrisen der von der Theorie einzuschlagende Weg vorgezeichnet. Freilich hat es zunächst vieler vergeblicher Versuche bedurft, ehe es gelang, ihm 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 vorneherein 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 gebracht 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,

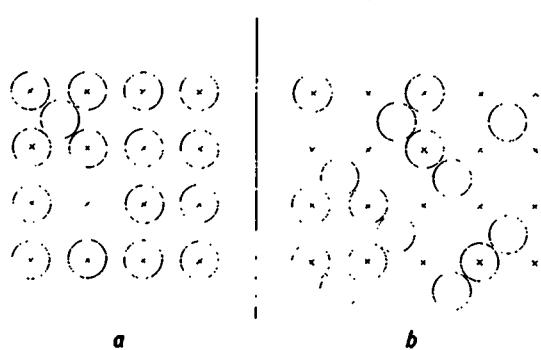


Abb. 3. Anordnung kugelförmiger Partikeln in einem schwach gestörten (a) und stark gestörten Gitter (b).

© Partikel an normalen Gitterplätzen, ○ Partikel an Zwischengitterplätzen.

dass einzelne Partikeln aus ihren normalen (mit x bezeichneten) Ruhelagen in sog. „Zwischengitterplätzen“ 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 Zusammensetzung 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

⁷⁾ Bekanntlich ist die Wahrscheinlichkeit eines sog. zusammenfassenden 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 Unerordnen der Schwerpunkte, 2. die Desorientierung der Moleküle. Man kann also hier an Stelle von (2) schreiben:

$$S_e = k \ln (w_{\text{fl}} w_{\text{fest}}) \text{Schwerp.} + (w_{\text{fl}} w_{\text{fest}}) \text{Orient.}$$

Hieraus folgt aber unmittelbar:

$$S_e = k \ln (w_{\text{fl}} w_{\text{fest}}) \text{Schwerp.} + k \ln (w_{\text{fl}} w_{\text{fest}}) \text{Orient.} = \Delta S_{\text{tr}} + \Delta S_{\text{R}} \quad (2.1)$$

d. h. die gesamte Schmelzentropie setzt sich additiv zusammen aus zwei Anteilen ΔS_{tr} und ΔS_{R} , 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 109, 317 [1930]; 170, 464 [1933].

entstehende Abb. 3b macht es verständlich, daß schließlich von einer regelmäßigen Anordnung der Partikeln kaum 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 c_{par} , die Volumenvermehrung. Infolgedessen wächst auch der Grad der Unordnung, d. h. die Entropievermehrung, mit der Zwischengitterenergie an. Schließlich ergibt sich zwangsläufig 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 sprunghweise. 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 darum 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-Devonshire'schen Theorie recht unhandlich, so daß ihre praktische Verwendung außerst 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.

	$V_p^c \text{ cm}^3$	T_p	$S_e \text{ cal}$	$S_e \text{ beob.}$	$\Delta V \text{ cm}^3 \text{ per.}$	$\Delta V \text{ cm}^3 \text{ beob.}$
Ar	1,048	83,8	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 Zwischenenergie V_p^c 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.

c) Mehratomige Stoffe.

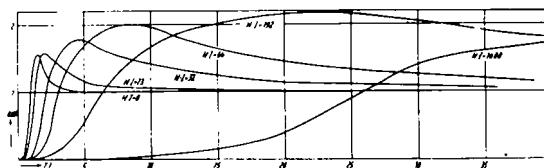
Während bei den einatomigen Stoffen der Ordnungsgrad des Systems allein durch die räumliche Verteilung der Schwerpunkte der Partikeln bedingt ist, muß bei mehratomigen Stoffen noch der durch die gegenseitige Orientierung der Partikeln bedingte Ordnungsgrad berücksichtigt werden. Zunächst ist es wichtig 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 Schwerpunktentropie 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 den Bewegungszustand der Partikeln Rechnung trägt. Da die Orientierung der Moleküle 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. Erhölt 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 Moleküle 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 Moleküle 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 herührende 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 Moleküle 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. In Flüssigkeitsgebiet dagegen ist die Hemmung so gering, daß man im wesentlichen die für freie Rotationen abgeleiteten Formeln benutzen kann und an diesen nur eine



von den intramolekularen Schwingungen herrührenden Anteile der Molwärme (C_{tr} und C_s) 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

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

(s = Symmetriezahl)

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

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

	Θ_p	$S_{R \text{ fest}}$	$S_{R \text{ frei}}$	H (cal)	TS_H	$S_{R \text{ fl.}}$ $S_{R \text{ frei}}$ - ΔS_{II}	$\Delta S_{R \text{ fl.}}$ $S_{R \text{ fl.}} - TS_H$	TS_{tr}	$\Delta S_{R \text{ tr.}}$ $S_{R \text{ tr.}} - TS_{tr}$	$S_{\text{beob.}}$
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	11,1	(~2000)	~3,89	10,3	5,6	3,0	8,6	8,41
CS_2	~100°	~6,0	14,4	~1600	~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	~2,05	8,8	4,8	3,0	7,8	7,6
C_2H_6	189° (2)	4,0	11,2	670	~1,75	9,5	4,6	3,0	7,6	7,7

^{a)} Nur für zwei Freiheitsgrade.

sammengestellt. Für den festen Zustand konnte die Entropie S_R leicht aus der aus dem Temperaturanstieg der Molwärme sich ergebenden charakteristischen Temperatur Θ_p berechnet werden.* Am unsichersten ist die Entropiekorrektion 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 gehemmten 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 den auf diese Weise berechneten Sprung des von der Drehbewegung herrührenden Anteils der Entropie ΔS_R 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 nun versucht werden, auch die Entropiesprünge bei denjenigen Umwandlungen im festen Zustand zu berechnen, die dort durch eine Richtungsdesorientierung der Partikelzustände 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 abnormale Werte, die offenbar von einem durch die Molekularattraktion bedingten Anteil (ΔC_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 ausreichen. Dies gilt namentlich für das Methan, bei welchem $S_{R \text{ frei}}$ durch eine graphische Integration des Ausdrucks $\int \frac{C_R}{T} dT$

ermittelt wurde. Die Kurve der C_R -Werte wurde einer Berechnung A. W. Maues¹¹⁾ entnommen. Es ergab sich hierbei, daß man zur Berechnung der Entropie des praktisch ungehemmten Methan-Rotators oberhalb T_u im Verhältnis zu der des gehemmten Rotators unterhalb von T_u 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 Nullpunktentropie 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 Rotationsterms. Da nun T_u beim Methan sehr niedrig liegt, befinden sich dennoch noch unterhalb des Umwandlungspunktes alle Rotatoren praktisch in dem energetisch tiefsten Zustand; verringert man nun die Hemmung, so können gerade wegen des Interkombinationsverbots die Moleküle 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 Molekülen CF_3 , CCl_4 liegen die Umwandlungstemperaturen so hoch, daß bereits unterhalb T_u 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 Moleküle nur unwesentlich ändert; die Umwandlungswärme bzw. Umwandlungsentropie röhrt hier in erster Linie daher, daß die Moleküle bei tiefer Temperatur sämtlich einseitig orientiert sind und daß beim Umwandlungspunkt eine Richtungsdesorientierung eintritt in der Weise, daß nunmehr ein Teil der Moleküle 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:

$$\Delta S_{R \text{ (?)}} = R \log \sigma,$$

wenn σ die Anzahl der nahezu gleichberechtigten Orientierungen darstellt¹³⁾. In vielen Fällen, z. B. beim HBr , dem ClI_4 usw. ist σ (entsprechend Tab. 1) gleich 2 zu setzen. Bei Molekülen 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. J. Frank u. K. Clusius, Z. physik. Chem., Abt. B 36, 291 [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; andernfalls 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, woran wir w. u. noch eingehen werden. Charakteristisch für die Umwandlungspunkte ist übrigens die Tatsache, daß die Energieänderung hier nach tiefen Temperaturen meist viel scharfer begrenzt ist als nach hohen, wofür die von K. Clusius 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 Moleküle führen auch

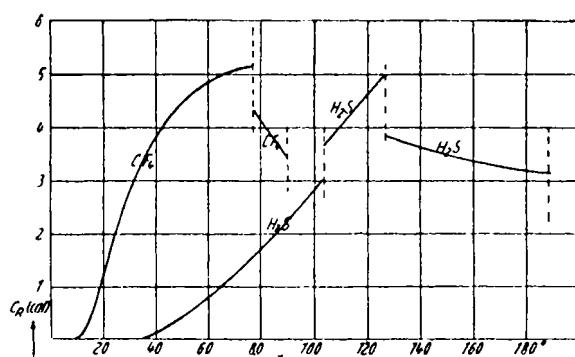


Abb. 6. Rotationswärme des CF_4 und H_2S im festen Zustand.

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,

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 $C_p - C_v$, verfügen und im Besitz einer Theorie des mehrdimensionalen gehemnten 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 Moleküle 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 Moleküle 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 interessanter 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).

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 angeäuertere 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-

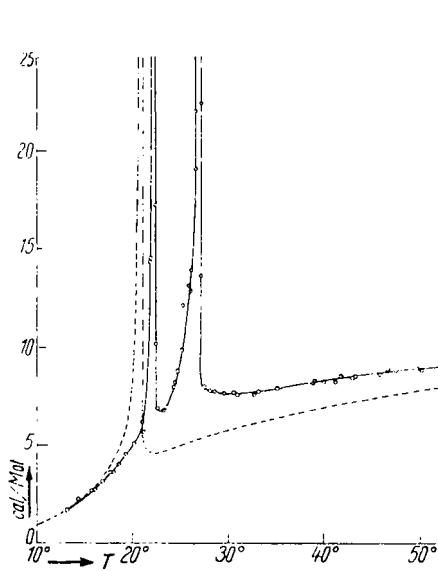


Abb. 7. Molwärme des CD_4 (ausgezogen) und des CH_4 (gestrichelt).

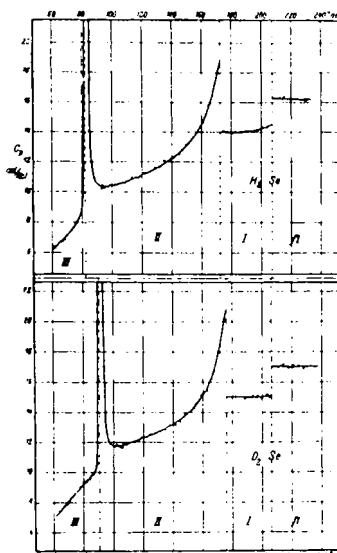


Abb. 8. Molwärme der kondensierten Selenwasserstoffe.

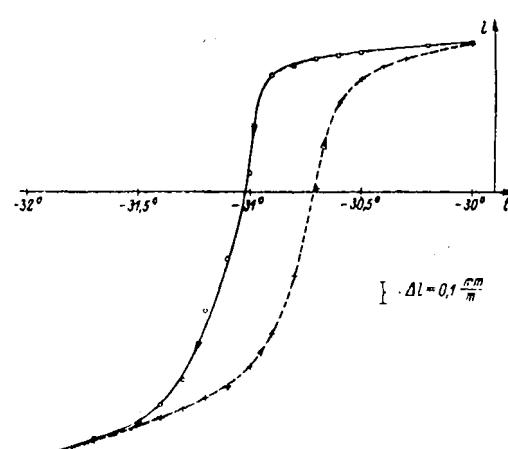


Abb. 9. Thermische Hysteresisschleife bei Verfolgung der Länge eines NH_4Cl -Kristalls.

wenn auch innerhalb eines kleinen Temperaturgebietes. Wenn man also die Substanz (etwa durch elektrische Energiezufuhr) erwärmt, wird die Umwandlungswärme nicht bei einer bestimmten Temperatur frei; vielmehr durchläuft die spezifische Wärme ein steiles Maximum. Beispiele für solche Temperaturkurven bieten Abb. 7 und 8 (CH_4 und CD_4 ; und H_2Se und D_2Se).

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

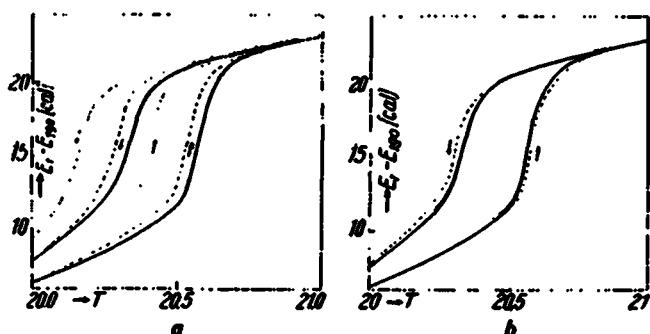


Abb. 10. Calorische Hysteresisschleifen beim Methan.

a. Abhängigkeit vom Relativtemperatur
b. Abhängigkeit von der Kreiswärme-
l. ... Methan I. Methan II.
..... Methan III und IV.
— Schmelz-Kreiswärme bzw. Ab-
kühlung. — Statische Kurve.

Kristalls als Funktion der Temperatur dar (Abb. 9 und 10), so gelangt man zu Kurven von der bekannten Gestalt einer Hysteresisschleife. Man wird nun zunächst vermuten, es handele sich hier um eine normale Verzögerungsscheinung, die ohne weiteres beseitigt werden könnte, indem man die Erwärmungs- bzw. Abkühlungsgeschwindigkeit herabsetzt und dem System auf diese Weise genügend Zeit zur Einstellung eines Gleichgewichtes läßt. Dies trifft aber keineswegs zu; die Gestalt der Hysteresisschleife ist praktisch völlig unabhängig von der Erwärmungsgeschwindigkeit. Hat man eine bestimmte Temperatur eingestellt, so ändert sich die betr. Eigenschaft auch bei beliebig langem Warten nicht im Sinne einer Einstellung auf einen mittleren Punkt. Wir haben uns auch sonst in jeder Weise bemüht, eine solche Einstellung zu erzwingen. Z. B. haben wir im Hysteresisgebiet sehr intensiven

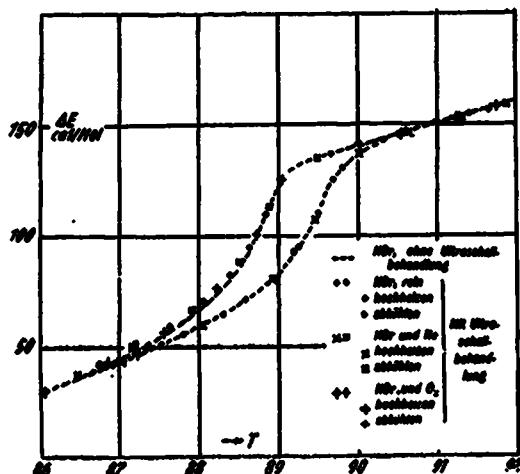


Abb. 11. Calorische Hysteresisschleife des HBr ohne und mit Ultraschallbehandlung.

Ultraschall auf die Versuchsstoffsubstanz, 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.

Um zu einer Deutung des Zustandekommens der Unschärfe der Umwandlung zu gelangen, sei zunächst folgen-

¹³⁾ J. Becken u. W. Söllner, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., N. F., Fachgr. II, S. 107 [1937].

¹⁴⁾ J. Becken u. E. Schäfer, ebenda S. 105 [1937].

des festgestellt. Wenn man einen isolierten gehemmten Rotator, wie wir einen solchen etwa in der C_2H_6 -Molekül vor uns haben, erwärmt, vollzieht sich der Übergang aus dem Gebiete des schwingenden Zustandes in das des rotierenden ganz allmählich innerhalb eines großen Temperaturintervalls. Die Zusammendrängung der Umwandlung auf einen kleinen Temperaturbereich muß daher von der gegenseitigen Beeinflussung der Moleküle herrühren, d. h. man hat ein sog. „kooperatives Phänomen“ vor sich. Der Sachverhalt ist einfach folgender: Bei sehr tiefer Temperatur werden die Moleküle, wie bereits mehrfach erwähnt, durch starke Richtkräfte in bezug auf ihre Orientierung in stabilen Gleichgewichtslagen gehalten, um die sie Schwingungen ausführen. Bei einer bestimmten, hinreichend hohen Temperatur werden einzelne Moleküle infolge der Wärmebewegung aus dieser Gleichgewichtslage auf längere Zeit (bei der Orientierungsunterschwingung) oder vorübergehend (bei einer Rotationsumwandlung) entfernt. Auf diese Weise wird aber die auf die Nachbarmoleküle ausgeübte Richtkraft herabgesetzt; diese können sich daher leichter desorientieren als im Falle einer vollkommen geordneten Umgebung. Dieser Prozeß setzt sich rasch fort, so daß eine verhältnismäßig kleine Temperatursteigerung ausreicht, um einen großen Teil der Moleküle zu desorientieren oder aus dem schwingenden Zustand in den rotierenden zu bringen.

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

unscharfer Umwandlungen verständlich macht, sondern auch zeigt, daß eine relativ geringe Veränderung der Art der gegenseitigen Wechselwirkung der benachbarten Moleküle den Charakter der Umwandlung sehr stark beeinflussen kann. Eine bemerkenswerte Bestätigung findet dieses Ergebnis durch Versuche, bei denen dem Methan kleine Zusätze Kr beigefügt werden, mit dem es eine vollständige Mischkristallreihe bildet. Wie Abb. 12 zeigt¹⁸⁾, breitert sich die Umwandlung bei steigendem Kr-Gehalt über ein Temperaturgebiet von wachsendem Umfang aus; gleichzeitig erniedrigt sich das bei reinem Methan noch sehr ausgeprägte Maximum der spezifischen Wärme mehr und mehr.

Auch für das Phänomen der stabilen Hysteresisschleife gelingt man durch die Theorie Schäfers zwangsläufig zu einer plausiblen Erklärung. Es ergibt sich, was auch ohne eine ins einzelne gehende Verfolgung der Berechnungen plausible ist, daß die Orientierungsstabilität der Moleküle ceter par. um so größer sein wird, je größer von vorherherei (bei tiefer Temperatur) der Bezirk gleicher Orientierung ist. Denn zweifellos hat man sich vorzustellen, daß eine gleichförmige Orientierung sich nicht über den ganzen Kristall bzw. Kristallit erstreckt, sondern auf Bezirke von submikroskopischer Größenordnung beschränkt¹⁹⁾.

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.

¹⁵⁾ K. Schäfer, Z. physik. Chem., Ab. B 44, 127 [1937].

¹⁶⁾ Nach A. Becken u. P. Reh, ebenda 34, 273 [1938].

¹⁷⁾ Zu einer ähnlichen Vorstellung ist man auch bei ferromagnetischen Metallen gelangt: in sehr kleinen Bezirken sind hier die atomaren Magnete gleich orientiert, d. h. weisen die Orientierung von Bezirk zu Bezirk.

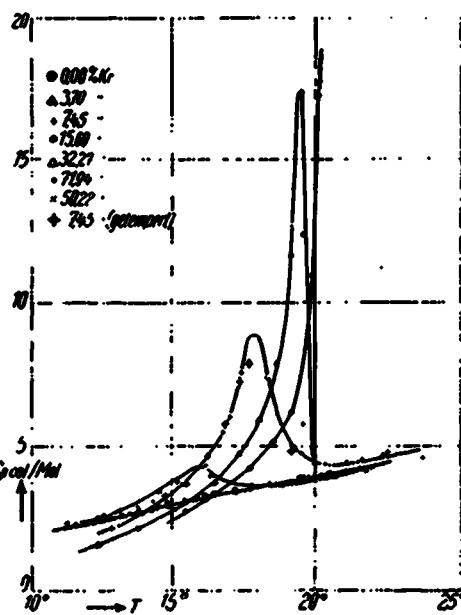


Abb. 12.
Unmittelbare Meßergebnisse für C_p bei Kr- C_2H_6 -Mischungen im Umwandlungsgebiet.

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 Moleküle irgendwie einorientiert sein müssen, u. zw. teilweise in großen, teilweise in kleinen Bezirken. Wahrscheinlich kann man hier durch Variation der Abkühlungsgeschwindigkeit den Vorgang 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 Intervales 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 abköhlt, bleiben die großen noch vorhandenen Bezirke unverändert, und es vollzieht sich nun eine vollständige

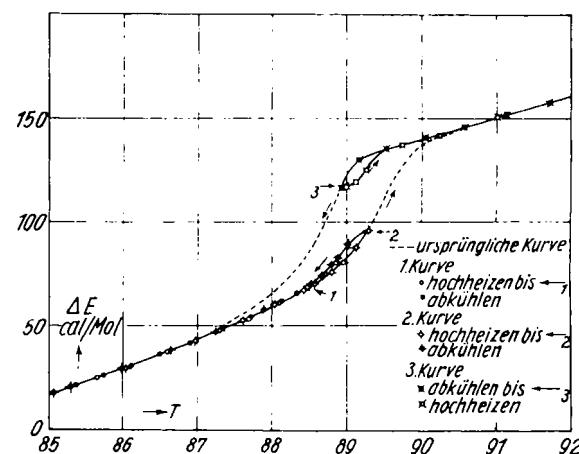


Abb. 13. Hysteresisschleifen des HBr ohne und mit Unterbrechungen.

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 Abkühlungsastr 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*)

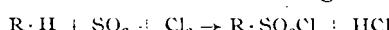
Von Prof. Dr.-Ing. habit. JOH. HEINR. HELBERGER, Techn.-chem. Inst. d. T. H. Berlin

Textilhilfsmittel, die als löslich machende Gruppe den Sulfonsäure-Rest enthalten, zeichnen sich durch wichtige Vorteile, insbes. ihre weitgehende Kalk- und Säurebeständigkeit gegenüber den die Carboxyl-Gruppe enthaltenden Seifen aus. Diese Vorteile 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 Fetalkoholsulfonaten oder den Waschmitteln vom Typ des Igepon A oder Igepon T der Fall ist. Diese Einscheinung 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

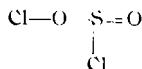


erhält man unter Entbindung von Chlorwasserstoff die Chloride aliphatischer Sulfinsäuren in so glatter Reaktion, daß man berechtigt ist, die Sulfochlorierung in der aliphatischen Reihe der Sulfonierung mit Hilfe der altbekannten Sulfonierungsmittel in der aromatischen Reihe als gleichberechtigt an die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

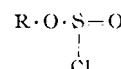
Das Gebiet ist in der Literatur bisher noch sehr wenig behandelt worden.

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 Esteren der Chlorsulfinsäure.



Durch Wasser soll dann diese Ester-Gruppe hydrolysiert werden

*) Vortrag am 29. April 1941 in Wien anlässlich der 2. Kriegsarbeitstagung der Deutschen Gesellschaft für Fettforschung und des VDCh, Arbeitsgruppe für Fettchemie.