

Schmelzvorgang und Kristallstruktur

VON PROF. DR. A. R. UBBELOHDE

DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING AND CHEMICAL TECHNOLOGY,
IMPERIAL COLLEGE, LONDON (ENGLAND)

Die „klassische“ Unterscheidung fester und flüssiger Phasen nach mechanischen Gesichtspunkten ist thermodynamisch ungenügend. Wie man jetzt weiß, treten in Kristallen „Vorschmelzeffekte“ auf, und in vielen Flüssigkeiten beobachtet man in der Nähe des Schmelzpunkts Cluster, deren Strukturen den Nahordnungsstrukturen der zugrundeliegenden Kristalle entsprechen können. – Es wird besonders auf die Theorien von Lennard Jones und Devonshire sowie Mizushima und Oookawa eingegangen.

Viele Schmelzen ähneln in ihrer Struktur mehr oder weniger den zugrundeliegenden Kristallen. Beweise dafür sind etwa ähnliche Dichten oder die nach der Röntgenbeugung sehr ähnlichen interatomaren oder intermolekularen Abstände in Schmelze und Kristall. Allerdings gibt die übliche radiale Verteilungsfunktion [1] über Schmelzstrukturen bei weitem keine ausreichende Auskunft. Es fehlt noch an Methoden, die eine dreidimensionale Beschreibung von Flüssigkeitszellen gestatten, ähnlich wie sie für Kristalle bereits vorhanden sind.

Die fehlende Kenntnis von der Teilchenanordnung in Schmelzen ist ein großes Hindernis für die systematische Entwicklung einer Theorie des flüssigen Zustands. Man hat versucht, mathematische Theorien auf Flüssigkeiten mit extrem einfachen Struktureinheiten, z. B. Atomen oder zweiatomigen Molekülen, anzuwenden [2]. Aber solche Flüssigkeiten machen nur einen verschwindenden Bruchteil aller bekannten aus und sind daher nicht notwendigerweise repräsentativ für Schmelzen schlechthin. Man kann statistische Theorien über den flüssigen Zustand entwickeln, indem man ihn als quasigasförmig annimmt [3]. Solche Theorien sind zwar etwas allgemeiner gültig, treffen aber meist nur im Bereich der kritischen Temperatur zu und geben daher keine detaillierte Information über den Übergang fest \rightarrow flüssig beim Schmelzpunkt. So ist es zweckmäßig, Flüssigkeiten bei Temperaturen nahe dem Erstarrungspunkt als Schmelzen zu bezeichnen, um sie ganz grob von quasi-gasförmigen Flüssigkeiten nahe dem kritischen Punkt zu unterscheiden.

Für die Diskussion struktureller Probleme beim Schmelzen sind die Schmelzentropie S_f und die relative Änderung des spezifischen Volumens $\Delta V_f/V_s$ [4] zwei wichtige thermodynamische Größen; sie sind durch die Clausius-Clapeyronsche Gleichung verknüpft:

$$dp/dT = S_f/\Delta V_f.$$

Weitere mit dem Schmelzvorgang zusammenhängende Größen sind die Kompressibilität κ , der thermische Ausdehnungskoeffizient α und die spezifischen Molwärmen c_p oder c_v . Die Änderung ($\Delta \kappa$, $\Delta \alpha$, Δc_p) dieser Größen am Schmelzpunkt liefert wertvolle Informationen; doch leider sind die Daten oft unbekannt.

[1] Die radiale Verteilungsfunktion lautet $4\pi r^2 \rho(r)$.

[2] K. Furukawa, Rep. Progr. Physics 25, 396 (1950).

[3] R. Fowler u. E. A. Guggenheim: Statistical Thermodynamics. University Press, Cambridge 1939.

[4] V_f = Molvolumen der Schmelze; V_s = Molvolumen des Kristalls beim Schmelzpunkt T_f ; $\Delta V_f = V_f - V_s$.

Vorzeitige Änderungen dieser Hilfsparameter lassen ein Vorschmelzen oder Vorerstarren erkennen. Die Schmelzentropie ist besonders deshalb wichtig, weil sie gemäß der Boltzmann-Gleichung

$$S_f/R = \ln (W_f/W_s)$$

mit dem Schmelzen verschiedenartiger Kristallstrukturen in Beziehung steht. (W_f und W_s bedeuten die Zahl der Möglichkeiten, den flüssigen bzw. festen Zustand unabhängig zu realisieren.)

Für alle bekannten Schmelzprozesse ist S_f positiv, d. h. der flüssige Zustand hat eine höhere Entropie als jede feste Phase. Im allgemeinen kann man die höhere Entropie der Schmelze der höheren Unordnung zuschreiben. Kristallstrukturen können auf verschiedene Weisen fehlgeordnet sein, und jedem Fehlordnungstyp entspricht ein eigener Schmelzmechanismus. Manche Kristallstrukturen haben nur einen Schmelzmechanismus, während in anderen mehrere Fehlordnungstypen beim Übergang vom Kristallzustand zur Schmelze auftreten.

I. Punktweises Schmelzen

Wie man aus Röntgenanalysen weiß, verlieren alle Kristalle beim Schmelzen ihre Fernordnung. Nicht so genau bekannt ist, in welchem Maß die lokale Ordnung gestört wird. Messungen der Streuung von Röntgenstrahlen [2] liefern bisher nur Durchschnittswerte. Für einige Theorien über Schmelzstrukturen ist es aber – besonders nahe der Schmelztemperatur T_f – wichtig zu wissen, wie weit kooperative Schwankungen um diesen Durchschnittswert zur Bildung von Clustern Anlaß geben. Einige Clustertypen können als Kristallkeime wirken; andere haben eine unterdurchschnittlich kleine Enthalpie aber keine dreidimensionale Gitterstruktur und sind dann nicht kristallisierfähig. Möglichkeiten, durch Messung der Streuung von Röntgenstrahlen [5] Auskunft über geordnete Bereiche oder kooperative Schwankungen in der Schmelze zu erhalten, werden erst jetzt allmählich ausgeschöpft.

[5] V. K. Prokorenko u. I. Z. Fisher, J. physik. Chem. (russ.) 33, 1852 (1959).

Für die Entropieänderung bei Punkt-Fehlordnungen geben Edelgaskristalle eine Art Normwert: Wenn Quanteneffekte [6] vernachlässigt werden können, beträgt die Entropieänderung beim Schmelzen über Punkt-Fehlordnungen ca. 3,3 cal/grad [7]. Dieser Wert paßt in ein besonders einfaches statistisch-thermodynamisches Modell des punktweisen Schmelzens, das *Lennard Jones* und *Devonshire* [8] entwickelten. In diesem Modell ist die Punkt-Fehlordnung auf die Einlagerung von Atomen auf Zwischengitterplätze, die sogenannte Frenkel-Fehlordnung, beschränkt. Bei der Schmelztemperatur T_f stellt sich ein Gleichgewicht zwischen einem wenig fehlgeordneten Kristall (dem Festkörper) und einem erheblich fehlgeordneten Kristall (der Flüssigkeit) ein. Änderungen der Schwingungsentropie bleiben unberücksichtigt, und der kooperative Einfluß von Kristalldefekten auf benachbarte Kristallbereiche erscheint in einem Ausdruck für die Volumenzunahme beim Schmelzen, die auf eine volumenabhängige Wechselwirkung nach *Bragg* und *Williams* zurückgeführt wird. Trotz aller Vereinfachungen hilft dieses Modell, die wesentlichen Züge des punktweisen Schmelzens zu verstehen. Zugleich ist es eines der einfachsten Modelle zur Beschreibung der Struktur einer quasi-kristallinen Flüssigkeit. Neuerdings hat man sich bemüht, dieses einfache Modell des punktweisen Schmelzens weiterzuentwickeln. Folgende Ansätze seien erwähnt:

1. Schmelzen über Versetzungen

Jeder Kristalldefekt, dessen Bildungsenergie durch Fehler in benachbarten Gitterbezirken verringert wird, wird im Unterschied zu einem isolierten punktförmigen Defekt als kooperativ bezeichnet. Das Auftreten kooperativer Defekte beim Schmelzen neben oder anstelle von Frenkel-Defekten haben zuerst *Oldham* und *Ubbelohde* [9] aufgrund qualitativer Überlegungen vorgeschlagen. Eine quantitative Theorie erwies sich als sehr schwierig. Jüngst versuchten *Mizushima* und *Ookawa* [10, 11] das punktweise Schmelzen von Metallen mit Hilfe von Versetzungen zu beschreiben. In ihrer gegenwärtigen Form enthält diese Theorie noch einige bedenkliche Vereinfachungen, doch scheint sie als Weiterentwicklung des Modells kooperativer Defekte in zweierlei Weise bemerkenswert:

a) Sie beschreibt die Fehlordnung in einer quasi-kristallinen Flüssigkeit auf einer realistischeren Grundlage als es das Zwischengitterplatz-Modell von *Lennard Jones* und *Devonshire* [8] tut. Die Annahme des Schmelzens über Versetzungen erleichtert zudem die thermodynamische Beschreibung und ist auch auf Transportprozesse in der Schmelze anwendbar, die einen Kettenmechanismus zeigen. Das so erweiterte Lennard-Jones-Modell

[6] d. h. Nullpunktsenergie-Zusätze.

[7] A. R. Ubbelohde, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 4, 356 (1950).

[8] J. E. Lennard Jones u. A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc. (London) A 169, 317 (1939); ibid. 170, 464 (1939).

[9] J. W. H. Oldham u. A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc. (London) A 176, 50 (1940).

[10] S. Mizushima, J. physic. Soc. Japan 15, 70 (1960).

[11] A. Ookawa, J. physic. Soc. Japan 15, 2119 (1960).

verträgt sich recht gut mit der Theorie von *Eyring* [12], wonach Transportprozesse in Flüssigkeiten durch aktivierte Springen der Teilchen verlaufen, mit einer Impulsübertragung als Folge des Massentransports. Versetzungsmodelle legen nahe, daß zusätzlich zum Springen der Teilchen ein Impulstransport durch die Bewegung von Versetzungen nach einer Art Reißverschluß-Mechanismus eintreten kann.

b) Ein Versetzungsmodell ergibt für die gesamte Schmelzentropie

$$S_f = S_{vib} + S_{pos} \approx 0,69 + 1,08 \text{ [cal/grad]}$$

Die Schwingungsentropie S_{vib} liefert hier einen Beitrag zur gesamten Schmelzentropie S_f , im Gegensatz zur Theorie von *Lennard Jones*, bei der $S_{vib} = 0$ angenommen wurde.

2. Das Schmelzen bei Metallen

Es gibt Moleküle, deren Abstoßungssphäre quasi-kugelförmig ist, wenn sie in Kristallen dicht gepackt sind. Auch für diese gilt $S_f \approx 3 \text{ cal/grad}$; das einfache Modell des punktweisen Schmelzens ist demnach recht allgemein gültig.

Für eine große Klasse von Kristallen aber, meist solchen mit metallischen Eigenschaften, in denen die Struktureinheiten Atome sind, ist $S_f < 3 \text{ cal/grad}$. Warum viele Metalle eine kleinere Schmelzentropie und damit im geschmolzenen Zustand offenbar eine geringere Unordnung aufweisen als Edelgase, ist noch nicht völlig geklärt.

Es kann sein, daß die Abstoßungskräfte schwächer sind, da der Quotient $\Delta V_f/V_s$ für Metalle merklich kleiner als für Edelgase ist. Gründe für schwächere Abstoßungskräfte sind jedoch nicht erkennbar. Sogar bei den Alkalimetallen, die den Edelgasen in der Elektronenhülle weitgehend gleichen, sind S_f und $\Delta V_f/V_s$ erheblich kleiner als bei Edelgasen. Möglicherweise lassen sich die niedrigen Werte für die Schmelzparameter der Metalle auch dadurch erklären, daß sich in dem Ausdruck $T_f = H_f/S_f$ in S_f Faktoren auswirken, die auf H_f kaum einen Einfluß haben; dies führt zu niedrigem T_f . Anzeichen dafür kann man in dem ungewöhnlich breiten Flüssigkeitsbereich der Metalle sehen, d.h. in dem hohen Verhältnis T_{krit}/T_f oder $T_b/T_f \approx 3$, verglichen mit $T_b/T_f \approx 1,03$ für Edelgase und $T_b/T_f \approx 1,6$ für strukturell verwandte Edelgas-Halogenide [13]. (T_b = Siedepunkt bei 1 atm).

3. Das Schmelzen von Ionenkristallen mit einfachen Strukturen

S_f und $\Delta V_f/V_s$ für Halogenide mit geringer Polarisierbarkeit, beispielsweise Lithiumsalze, kommen den Werten für Edelgase sehr nahe; dies läßt vermuten, daß die Punkt-Fehlordnung für beide Kristalltypen ähnlich ist. Bei den leichter polarisierbaren Ionen ähnlicher Salze mit höherem Molekulargewicht sinken die Werte beider Parameter unter die Werte für Edelgase. Wiederum sprechen alle Beobachtungen dafür, daß der flüssige Zustand gegenüber dem kristallinen ungewöhnlich

[12] S. Glasstone, K. J. Laidler u. H. Eyring: Theory of Rate Processes. McGraw-Hill, New York 1941.

[13] W. A. Weyl u. E. C. Marboe, J. Soc. Glass Technol. 43, 417 (1959).

bevorzugt ist, sobald polarisierbare Ionen vorhanden sind. Die Polarisierbarkeit kann zur Bildung von Clustern Anlaß geben, worauf wir noch zurückkommen werden.

4. Vorschmelzeffekte in Kristallen

Das Modell von *Lennard Jones* und *Devonshire* für das punktweise Schmelzen weist auf ein beträchtliches Vorschmelzen in den Kristallen hin. Es berücksichtigt aber quasi- oder mikrokristalline Bereiche in der Schmelze nicht, da die Behandlung kooperativer Wechselwirkungen zwischen Defektstellen nach *Bragg* und *Williams* solche Überlegungen ausschließt. Für festes Argon ist nach dem ursprünglich vorgeschlagenen Modell der Bruchteil der Atome in Fehlstellen am Schmelzpunkt (T_f), d. h. am Punkt des diskontinuierlichen Übergangs zur Schmelze, $n/N \approx 0,05$.

Leider ist aber die Berechnung thermischer Punkt-Defekte im Kristall bei T_f zu sehr von exakten Annahmen über die intermolekularen Kräfte abhängig, als daß eine sinnvolle Interpretation der Experimente möglich wäre. Angeblich lassen exakte Messungen keine zusätzliche spezifische Wärme erkennen, wie es die beim Vorschmelzen entstehenden Defekte in Kristallen erfordern müßten, auf die das Modell angewendet werden darf, z. B. Kristallen des Ar, CO, N₂O, HCl und HBr [14].

5. Fehlorientierung der Molekülachsen in Kristallen

Für Moleküle mit nicht völlig sphärischem Abstoßungspotential kann leicht ein Modell entwickelt werden, das sich mit dem Modell der punktweisen Fehlordnung nach der statistischen Schmelztheorie von *Lennard Jones* kombinieren läßt. Dieses Modell verlangt – entsprechend den experimentellen Befunden – daß in einigen Kristallen bei T_f zwei Schmelzmechanismen gleichzeitig auftreten, so daß gilt:

$$S_f = S_{\text{pos}} + S_{\text{orient}}$$

In anderen Kristallen tritt bei einer Temperatur T_c , die unterhalb T_f liegt, eine statistische Verteilung in der Orientierung der Molekülachsen ein [15, 16], die allerdings für manche Moleküle sogar oberhalb T_f noch nicht vollständig ist, etwa wenn molekulare Abstoßungskräfte die freie Rotation um die drei Hauptachsen in dem in der Schmelze verfügbaren Volumen verhindern [17–19].

Ein Vorteil jeder vernünftigen Theorie der punktweisen Fehlordnung ist, daß sie eine exaktere Diskussion verschiedener Anomalien gestattet. Viele der hier erwähnten Anomalien können noch im Rahmen eines quasi-kristallinen Modells der Schmelze diskutiert

[14] K. Clusius u. L. Staveley, Z. physik. Chem. 49 B, 1 (1941).

[15] A. R. Ubbelohde, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 4, 365 (1950).

[16] J. A. Pople u. K. E. Karasz, J. physic. Chem. Solids 18, 28 (1961); ibid. 20, 294 (1963).

[17] A. A. K. Al Mahdi u. A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc. (London) A 220, 143 (1953).

[18] J. N. Andrews u. A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc. (London) A 228, 435 (1955).

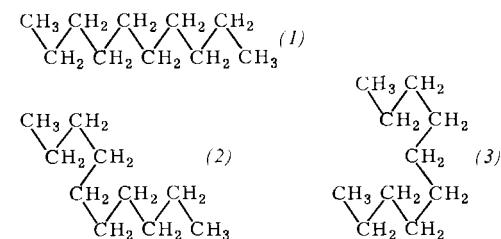
[19] J. H. Magill u. A. R. Ubbelohde, Trans. Faraday Soc. 54, 1811 (1958).

werden. Dabei gilt eine Aggregation als quasi-kristallin, wenn sie durch punktweise und orientierungsmäßige Fehlordnung von Struktureinheiten entsteht, die innerhalb des Kristallgitters sein sollen. Die Bildung einer quasi-kristallinen Schmelze geht mit einer Erhöhung der Positions-, Schwingungs- und Orientierungsentropie einher:

$$S_f = S_{\text{vib}} + S_{\text{pos}} + S_{\text{orient}}$$

II. Anti-kristalline Schmelzen

Sehr viel beachtet werden neuerdings Schmelzen mit komplizierterer Struktur. Hierher gehören etwa Schmelzen von in sich beweglichen Molekülen, wie n-Alkanen und ihren Derivaten, meta-Polyphenylen, oder ganz allgemein von Molekülen, die zahlreiche Konfigurationen einnehmen können [drei Konfigurationen (1), (2) und (3) für n-Decan seien als Beispiele angegeben].



Wenn sich diese Konfigurationen in ihren freien Energien um weniger als 1 bis 2 kT unterscheiden, so besteht der Dampf eines solchen Stoffes aus einem Gemisch der verschiedenen Konfigurationen und, etwas eingeschränkt, auch die Schmelze. Aus Gründen der Packung enthält der Kristall dagegen meist nur eine Konfiguration (gewöhnlich die vollständig gestreckte). Die Schmelzentropie enthält in diesem Fall einen zusätzlichen Anteil für die konfigurative Unordnung:

$$S_f = S_{\text{vib}} + S_{\text{pos}} + S_{\text{orient}} + S_{\text{conf}}$$

Es ist seit langem bekannt, daß dieser zusätzliche Schmelzmechanismus bei Molekülen mit flexilem Gerüst in homologen Reihen zur Konvergenz der Schmelzpunkte führt. Diese Schmelzen können nicht mit einem quasi-kristallinen Modell beschrieben werden, da eben ein Gemisch verschieden konfigurierter Moleküle vorliegt. Ähnliches gilt für tautomere Moleküle, wenn die freien Energien der Tautomeren vergleichbar und die Umwandlungsgeschwindigkeiten genügend groß sind.

Anomalien einiger Transporteigenschaften im Bereich der Schmelztemperatur sind z. B. für geschmolzenes o-Terphenyl beschrieben worden [20]. Sie dürfen die einsetzende Vorerstarrung anzeigen, die am besten als Cluster-Bildung bei Annäherung an den Schmelzpunkt diskutiert wird.

III. Cluster-Bildung und Vorerstarren in Schmelzen

Fluktuations-Theorien der Phasenumwandlung, wie etwa die Frenkelsche Theorie, nehmen nahe einer Umwandlungstemperatur oder am Schmelzpunkt eine symmetrische Verteilung der Mikrobezirke einer Phase in

[20] J. K. Horrocks u. E. McLaughlin, Proc. Roy. Soc. (London) A 273, 259 (1963).

der jeweils anderen Phase an. Anomalien in der Struktur einer Schmelze nahe dem Erstarrungspunkt oder unterhalb davon sprechen dann – nach den gängigen Theorien kooperativer Fluktuationen (Frenkel [21], Lukasik [22], Turnbull und Fisher [23]) – für sehr kleine Konzentrationen an kristallinen, in der ungeordneten Schmelze schwimmenden Mikrobezirken. Unterhalb einer kritischen Keimbildungstemperatur T_N können diese kristallinen Mikrobezirke als Keime für eine spontane Kristallisation der Schmelze wirken. Für zahlreiche Kristalltypen gilt normalerweise $T_N \approx 0,8 T_f$ [24, 25]. Es gibt aber auch Schmelzen, die nicht spontan kristallisieren [26, 27]; der Grund dafür sei kurz besprochen:

Man kann versuchen, Anomalien im Vorerstarrungsbereich mit Hilfe des „freien Volumens“ in einer Schmelze zu deuten. Diese Größe, die ähnlich bei der Behandlung kooperativer Effekte in Festkörpern nach Bragg und Williams auftaucht, ist die Differenz zwischen dem Volumen, das eine Schmelze einnimmt (= spezifisches Volumen), und dem Volumen der Abstoßungssphären aller Moleküle. Wenn das freie Volumen bereits oberhalb T_N unter einen kritischen Wert abfällt, kann eine spontane Keimbildung ausbleiben, und die Schmelze kann bei sinkender Temperatur in ein Glas übergehen. Diese Überlegungen sagen nichts darüber aus, ob Anomalien auftreten, wenn T_f erreicht oder unterschritten wird; zudem scheinen sie sehr vereinfacht.

Eine andere Betrachtungsweise trägt der Tatsache Rechnung, daß Moleküle in verschiedener Weise so in Zellen dicht gepackt oder in Clustern vereint sein können, daß sich ihre Abstoßungssphären berühren [28]. Enthält ein Cluster nur wenige Teilchen, so können diese gewöhnlich dichter gepackt sein als es der mittleren Dichte von Schmelze oder Dampf entspricht. Mit der Cluster-Bildung sollte eine Enthalpieabnahme verbunden sein, die pro Teilchen in der Größenordnung H_f/N liegt (N = Loschmidt-Zahl; H_f = Molare Schmelzenthalpie).

Eine Schmelze kann in der Nähe von T_f solche Cluster, die als Ergebnis kooperativer Schwankungen innerhalb einer lockeren Packung verstanden werden können, in beträchtlicher Konzentration enthalten. Man muß jedoch zwischen zwei Cluster-Typen unterscheiden: sind in einem Cluster alle Moleküle kristallgitterartig, also dreidimensional regelmäßig angeordnet, so kann der Cluster als Kristallisationskeim wirken; er kann ohne Änderung seiner Packung unbegrenzt wachsen. Dies führt unterhalb T_f zu spontaner Kristallisation. Wenn dagegen ein Cluster ohne Anzeichen einer Kristallinität dicht gepackt ist, so führt die Anlagerung immer neuer Einheiten unvermeidlich zu Verästelungen oder zum

[21] J. Frenkel, J. chem. Physics 7, 538 (1939).

[22] S. J. Lukasik, J. chem. Physics 27, 523 (1957).

[23] D. Turnbull u. J. Fisher, J. chem. Physics 17, 71 (1949).

[24] E. R. Buckle u. A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc. (London) A 259, 325 (1960).

[25] E. R. Buckle u. A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc. (London) A 261, 197 (1961).

[26] E. R. Buckle u. C. N. Hooker, Trans. Faraday Soc. 58, 1939 (1962).

[27] D. G. Thomas u. L. A. K. Staveley, J. chem. Soc. (London) 1952, 4569.

[28] A. R. Ubbelohde, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 58, 2 (1964).

Einschluß von Leerstellen und Klüften. Infolgedessen wird die mittlere Dichte kleiner, und das Wachstum eines anti-kristallinen Clusters hört sehr bald auf, weil die mit dichterer Packung einhergehende Enthalpieabnahme bei zu großer Zahl der Einheiten nicht mehr wirksam wird.

Das Cluster-Modell verlangt also örtlich dichtere Bereiche. Wenn eine solche Schmelze nicht an einem kristall-ähnlichen Cluster kristallisiert, dann kann sie beim Kontakt anti-kristalliner Cluster ersticken.

In Schmelzen mit starken Wasserstoffbrücken zwischen den Molekülen, beispielsweise Wasser, hat man verschiedeneartige, aber nicht kristalline Formen der Aggregation angenommen [29]. In geschmolzenen Metallen und manchen ionischen Schmelzen sind Cluster anzunehmen [30].

Die experimentellen Möglichkeiten zum Studium der Mikrostrukturen in Schmelzen sind noch zu dürftig, als daß sich die Theorien der kooperativen Schwankungen direkt prüfen ließen. Indirekte Methoden beruhen auf dem Eintreten oder Ausbleiben einer spontanen Kristallisation sowie auf der Verfolgung von Transportprozessen beim Abkühlen der Schmelze auf T_f und darunter. Wenn kooperative Schwankungen zu merklicher Cluster-Bildung führen, so muß man versuchen, die Relaxationszeit ihrer Auflösung mit der Relaxationszeit für die Änderung einer experimentellen Größe in Beziehung zu setzen. Beispielsweise dürfte die normale Relaxationszeit für eine quasi-kristalline Schmelze in viscoser Strömung in der Größenordnung liegen, die man nach der Eyringschen Theorie [12] der diskontinuierlichen Viscosität und des diskontinuierlichen Massentransports erwartet. Wenn die Lebensdauer der Cluster relativ zur Relaxationszeit der Strömung groß ist, so können sich die Cluster nur als Kollektive in der Schmelze bewegen, d.h. sie verhalten sich wie suspenzierte kolloidale Partikel. In diesem Fall sollte man eine Viscositätserhöhung im Verhältnis

$$\eta_{\text{exp}}/\eta_{\text{ideal}} = 1 + 2,5 \Phi + 7 \Phi^2 \dots$$

beobachten (Φ = von den als kugelförmig angenommenen Clustern besetzter Volumenanteil). Auch eine Abnahme des Diffusionskoeffizienten sollte sich beobachten lassen [31], da die Cluster als Diffusionshindernisse wirken.

Um Komplikationen durch eventuelle Änderungen der Anziehungskräfte infolge lokaler Konfigurationsänderungen bei Wasserstoffbrücken und intermetallischen Bindungen auszuschließen, wurden Anomalien bei der Vorerstarrung von Polyphenyl-Schmelzen untersucht [17–19, 32, 34]. In diesen Schmelzen wird die Bildung dichter Packungen der Moleküle hauptsächlich durch die Gestalt der Abstoßungssphären bestimmt. Bestimmungen des in der Schmelze zur Rotation verfügbaren Volu-

[29] G. Nemethy u. H. A. Scheraga, J. chem. Physics 36, 3382 (1962).

[30] A. R. Ubbelohde: Melting and Crystal Structure. University Press, Oxford 1965.

[31] A. R. Ubbelohde, unveröffentlichte Untersuchungen.

[32] E. McLaughlin u. A. R. Ubbelohde, Trans. Faraday Soc. 53, 628 (1957).

mens zeigen, daß ein Molekül und seine unmittelbaren Nachbarn in den meisten Fällen parallel gerichtet sein müssen, da der freie Raum viel zu klein ist, als daß eine statistische Anordnung benachbarter Molekülachsen möglich wäre [17, 18]. Transporteigenschaften müssen nicht unbedingt nennenswerte Anomalien infolge der Vorerstarrung zeigen; vielfach beobachtet man über einen weiten Temperaturbereich bis herab zu T_f recht genau eine Gleichung vom Arrhenius-Typ [33]. Wenn jedoch die Abstoßungssphären deutlich konkav Stellen haben, wie etwa beim o-Terphenyl oder beim 1,3,5-Tri- α -naphthylbenzol, so beobachtet man bei der Annäherung an T_f und darunter deutlich erhöhte Viscositäten. Es ist sehr schwierig, solche Schmelzen zum Kristallisieren zu bringen; gewöhnlich gehen sie in organische Gläser über, wenn man sie genügend kühlt [19, 34].

Als Arbeitshypothese können die „zusätzlichen“ Viscositäten (bezogen auf die Arrhenius-Gleichung; d.h. die

[33] Die Gleichung hat die Form $\ln \eta_{\text{ideal}} = A + B/T$.

[34] E. McLaughlin u. A. R. Ubbelohde, Trans. Faraday Soc. 54, 1804 (1958).

Schmelze wird bei hoher Temperatur als freie Flüssigkeit betrachtet und als Bezugssystem verwendet) und andere Überschußgrößen so interpretiert werden, daß reversibel gebildete Cluster konfigurative Umordnungen, die auf einem Sprungmechanismus beruhen, verhindern.

Eingegangen am 27. Juli 1964 [A 425]

Berichtigung

Im Aufsatz „Die Struktur der Zuckerphenylosazone“ von L. Mester, Angew. Chem. 77, 580 (1965), muß auf Seite 587 die Legende zu Abb. 8 richtig lauten:

Abb. 8. Hochauflöstes NMR-Spektrum (100 Hz) von Tetra-O-acetyl-D-galaktose-phenylosazon in Deuteriochloroform. – (A) Entkopplung des C(1)-Protons bei Einstrahlung der Resonanzfrequenz des nicht-chelatisierten NH-Protons (Signal bei 8,00 ppm). – (B) Entkopplung des C(1)-Protons bei Einstrahlung der Resonanzfrequenz des chelatisierten Protons (Signal bei 12,34 ppm). – Innerer Standard: Tetramethylsilan.

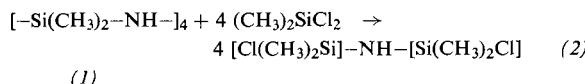
ZUSCHRIFTEN

Synthese von N,N'-Bis-(chlordimethylsilyl)-tetramethylcyclodisilazan [1]

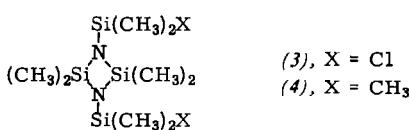
Von Dr. P. Geymayer und Prof. Dr. E. G. Rochow

Department of Chemistry,
Harvard University, Cambridge, Mass. (USA)

1,3-Dichlor-tetramethyldisilazan (2) [2, 3], bisher nur in unbefriedigender Ausbeute darstellbar, läßt sich bequem in Ausbeuten von 80 % durch Erhitzen von Octamethylcyclotetrasilazan (1) mit einem Überschuß an Dimethylchlorosilan unter Rückfluß darstellen (Molverhältnis 1:5, 24 Std.). Das Produkt (2) wird anschließend abdestilliert.



Die Verbindung reagiert mit Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid [4] unter Substitution eines oder beider Chloratome. Die Produkte sind jedoch nicht beständig, sondern zerfallen schon bei Zimmertemperatur zu Hexamethylsilazan und N,N'-Bis-(chlordimethylsilyl)-tetramethylcyclodisilazan (3) bzw. das N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-tetramethylcyclodisilazan (4) [5].



Durch langsames Zutropfen einer ätherischen Lösung von Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid zu einer gut gerührten Lösung von (1) in Petroläther bei Zimmertemperatur (Molverhältnis der Komponenten 1:1) kann (3) in Ausbeuten von ca. 70 % erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in farblosen, schönen Kristallen ($F_p = 70^\circ\text{C}$), die sich durch Umkristallisieren aus Petroläther und Sublimation ($55^\circ\text{C}/0,03$ Torr) reinigen lassen. Das NMR-Spektrum einer 20-proz. Lösung von (3) in CCl_4 zeigt nur ein scharfes Protonensignal ($\delta = 0,33$ ppm). In Benzol treten jedoch zwei

Signale auf. Vermutlich haben beide in (3) vorhandenen Protonenarten in CCl_4 zufällig die gleiche chemische Verschiebung. Die Struktur von (3) wurde weiter durch Elementaranalyse, ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung, IR-Spektrum und Massenspektrogramm belegt. Die Verbindung (3) erscheint uns als Ausgangsmaterial zur Synthese von Polymeren mit Cyclodisilazanstruktur geeignet.

Eingegangen am 29. März 1965 [Z 953]

[1] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, Washington, D. C., gefördert.

[2] H. Kriegsmann u. G. Engelhardt, Z. anorg. allg. Chem. 310, 100, 320. (1961).

[3] U. Wannagat, P. Geymayer u. E. Bogusch, Mh. Chem. 95, 801 (1964).

[4] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).

[5] W. Fink, Chem. Ber. 96, 1071 (1963).

Bis-(p-hydroxyphenyl)-alkanphosphonsäure-ester und davon abgeleitete Polycarbonate

Von Dr. M. I. Iliopoulos [*] und Dipl.-Chem. H. Wieder

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Stuttgart

Zur Darstellung von 1,1-Bis-(p-hydroxyphenyl)-alkan-1-phosphonsäure-dialkylestern (3) kondensierten wir das Addukt aus Bortrifluorid und dem Phenol (1) mit 1-Oxoalkanphosphonsäure-dialkylestern (2) im Molverhältnis 3:1 bis 6:1 unter Kühlung. (Reakt.-Temp.: 30–40 °C). Zu den gleichen Produkten gelangt man, wenn unter denselben Bedingungen in die Mischung aus (1) und (2) Bortrifluorid eingeleitet wird. Nach der Reaktion wird das Gemisch mit Eisessig verdünnt und in Wasser gegossen. Das kristalline Rohprodukt wird aus Methanol/Wasser umkristallisiert.

Verwendet man Schwefelsäure oder Salzsäure statt BF_3 , so wird der 1-Oxoalkanphosphonsäure-dialkylester in die Carbonsäure und Dialkylphosphit gespalten. Mit Polyphosphorsäure erfolgt keine Kondensation.