

Kabulosid (C) enthält vermutlich 2-Desoxy-D-gulose.

Perofskosid (D) enthält 2-Desoxy-D-glucose.

Erysimosid (E) enthält in Übereinstimmung mit Befunden von ABUBAKIROW *et al.* Digilanidobiose. Letztere ist vermutlich eine 4-(β -D-Glucopyranosido)-D-digitoxose.

Eryperosid (E') wird wie Erysimosid enzymatisch zu Helveticosid gespalten; es enthält als Zucker einen mit Digilanidobiose isomeren Zucker, der aus denselben Bausteinen besteht. Es könnte eine 3- oder 4-(α -D-Glucopyranosido)-D-digitoxose vorliegen.

Erycorchosid (F) wird wie Olitorosid enzymatisch in Corchorosid A und vermutlich D-Glucose gespalten. Als Zucker enthält es vermutlich 3- oder 4-(α -D-Glucopyranosido)-D-boivinosid.

Die in C, D, E' und F enthaltenen Zucker sind unseres Wissens bisher noch in keinem Naturprodukt aufgefunden worden.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

162. Ergebnisse der Tieftemperaturforschung

XXXI. Die Schmelzkurven von Kohlendioxyd und Distickstoffoxyd bis 250 Atm. und ihr Volumensprung am Schmelzpunkt¹⁾

von Klaus Clusius, Ulrich Piesbergen und Eva Varde

(2. VI. 60)

Kohlendioxyd und Distickstoffoxyd gelten als Musterbeispiele für die Erscheinung der Isosterie. Nach LANGMUIR tritt Isosterie bei Molekeln gleicher Elektronenzahlen- und Kernladungs-Summen auf²⁾. Isostere Molekeln zeichnen sich durch eine auffallende Ähnlichkeit verschiedener physikalischer Grössen aus. Gewöhnlich beschränkt man sich auf den Vergleich thermischer Eigenschaften, wie der Schmelz- und Siedepunkte und der kritischen Daten. Es ist aber gerade bei dem hier untersuchten Gaspaar durchaus möglich, auch calorische Grössen wie die abnorm grossen Schmelzentropien zum Vergleich heranzuziehen. Weiter lässt sich anführen, dass bei beiden Gasen eine Polymorphie im festen Aggregatzustand fehlt und der Verlauf der Molwärmern bis 10° K hinab bis in die Einzelheiten ähnlich ist³⁾.

Kohlendioxyd schmilzt unter ungewöhnlich grosser Volumenzunahme. Als Ursache darf man bei der linearen Beschaffenheit der Molekel O=C=O vermuten, dass ein relativ grosser Platzbedarf auftritt, wenn der feste Aggregatzustand, in dem die Molekeln nur Schwingungsbewegungen ausführen, in den flüssigen übergeht, in dem noch die Rotationsfreiheitsgrade angeregt sind. Kohlendioxyd kri-

¹⁾ Tieftemperaturforschung XXX. Dampfdruckdifferenz von ¹²CH₄ und ¹³CH₄ zwischen Schmelz- und Siedepunkt. *Helv.* **43**, 1267 (1960).

²⁾ Siehe z. B. JOHN EGGERT, *Lehrbuch d. physik. Chemie*, 8. Aufl. 1960, S. 259.

³⁾ K. CLUSIUS, K. HILLER & J. V. VAUGHAN, *Z. physikal. Chem. B* **8**, 432 (1930).

stallisiert wie das ebenfalls linear gebaute Distickoxyd $N\equiv N=O$ in einem Gitter, in dem die Molekelschwerpunkte kubisch flächenzentriert angeordnet sind⁴⁾. Bei der weitgehenden Analogie im Verhalten beider Verbindungen wird man daher erwarten, dass auch der Schmelzvorgang von N_2O mit einer grossen Volumenänderung verknüpft ist. Wir haben wiederholt die unangenehme Erfahrung gemacht, dass gläserne Ausfrieraschen, die festes N_2O enthielten, beim Auftauen leicht zersprengt wurden. Diese Beobachtung zeigt schon qualitativ eine grosse Volumenzunahme beim Schmelzen an. Dafür spricht auch die in grossen Zügen bewährte Theorie des Schmelzprozesses von LENNARD-JONES & DEVONSHIRE, welche einen weitgehenden Parallelismus zwischen der Entropiezunahme und der Volumenvermehrung fordert⁵⁾. Bei zweiatomigen und gestreckten dreiatomigen Molekeln bewährt sich dieser Gesichtspunkt tatsächlich überraschend gut, wie die Zusammenstellung von Tab. 1 zeigt. In ihr sind die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bereits verwertet.

Tabelle 1. *Parallelismus zwischen Schmelzentropie und Volumenzunahme beim Schmelzen zweiatomiger und gestreckter dreiatomiger Molekeln*

Stoff	Schmelzwärme L_e cal/Mol	Schmelztemperatur T_e °K	Schmelzentropie S_e cal/Mol °K	Δv beim Schmelzen in %
CO_2	1938	216,60	8,95	27,4
N_2O	1563,0	182,26	8,58	20,4
NO	549,5	109,49	5,02	12,85
N_2	172,3	63,14	2,73	8,42
O_2	106,8	54,1	1,97	3,88

Es wurde mit der früher beschriebenen und kürzlich auf Stickstoff und Stickoxyd angewendeten Methode gearbeitet, bei der die Anfangsneigung der Schmelzkurve möglichst genau ermittelt wird^{6) 7)}. Aus ihr und der Schmelzentropie lässt sich dann der Volumensprung mittels der CLAUDIUS-CLAPEYRON'schen Gleichung sofort angeben. Ausser den Messungen an N_2O wurden noch Versuche mit CO_2 durchgeführt.

Temperaturmessung und Gasdarstellung

1. Die Temperaturen wurden wie früher mit Dampfdruckthermometern gemessen. Für Kohlendioxyd ist Propan ein geeignetes Thermometergas, dessen Dampfdruck der Beziehung folgt⁸⁾:

$$C_3H_8: \log p(\text{mm Hg}) = 10,64920 - 1325,358/T - 11,8950 \cdot 10^{-3}T + 13,420 \cdot 10^{-6}T^2. \quad (1)$$

⁴⁾ J. DE SMEDT & W. H. KEESOM, Proc. Kon. Acad. Wetensch. Amsterdam 27, 839 (1924), Commun. phys. Lab. Univ. Leiden, Suppl. 53a. Die Autoren kommen für Distickstoffoxyd zu der nicht zutreffenden Konstitution $N=O=N$, was bei dem sehr ähnlichen Streuvermögen von N und O für Röntgenstrahlen begreiflich ist. Für unsere Darstellung ist dieses Missverständnis belanglos, weil an der kubisch-flächenzentrierten Lage der Molekelschwerpunkte nicht zu zweifeln ist.

⁵⁾ J. E. LENNARD-JONES & A. F. DEVONSHIRE, Proc. Roy. Soc. London A 169, 317 (1938); 170, 464 (1939).

⁶⁾ K. CLUSIUS & K. WEIGAND, Z. physikal. Chem. B 46, 1 (1940).

⁷⁾ K. CLUSIUS, U. PIESBERGEN & E. VARDE, Helv. 42, 2356 (1959).

⁸⁾ J. D. KEMP & CLARK J. EGAN, J. Amer. chem. Soc. 60, II, 1521 (1938).

Der Eispunkt ist dabei zu $273,10^\circ$ K angesetzt. Wir haben die Gleichung unverändert übernommen.

Distickstoffoxyd konnte selbst zur Messung der Schmelzkurve des Gases als Temperatargas dienen. Der Tripelpunktspannung liegt hoch, was den Vorteil einer genaueren Druckablesung bietet, andererseits den Nachteil hat, dass die Angaben der zwischen $182,26^\circ$ und $185,85^\circ$ K gemessenen Dampfdruckkurve um $0,6^\circ$ extrapoliert werden mussten. Doch betrifft die so entstehende Unsicherheit nur drei Messpunkte bei den höchsten Drucken und ist sicher zu vernachlässigen. Die in der Nähe des Schmelzpunktes liegenden Ergebnisse, welche für die Anfangsneigung massgebend sind, können dadurch jedenfalls nicht beeinflusst werden. In dem angegebenen Temperaturbereich gilt die Formel⁹⁾:

$$\text{N}_2\text{O}:\log p(\text{mm Hg}) = 7,72158 - 893,56/T, \quad (2)$$

welche sich ebenfalls auf den Eispunkt $273,10^\circ$ K bezieht.

2. Zur Darstellung von *Kohlendioxyd* wurde ein 1-Literkolben zur Hälfte mit Stücken von «Trockeneis» gefüllt und zunächst einige Zeit scharf abgepumpt. Dann wurde das wegsublimerende CO_2 in einer weiträumigen U-förmigen Falle mit flüssiger O_2 -reicher Luft unter dauerndem Pumpen ausgefroren, um alle Luftspuren zu beseitigen. Anschliessend wurde es mehrmals aus einem Trockeneis-Methanol-Bad in U-Fallen, die mit O_2 -reicher flüssiger Luft gekühlt waren, unter dauerndem Pumpen umsublimiert. Dabei wurde stets eine grössere Endfraktion, die noch Spuren Wasser enthalten konnte, verworfen. Bei dieser Prozedur ist wegen der hohen Verdampfungswärme und des schlechten Wärmekontakts die Temperatur des festen CO_2 viel tiefer als die des Methanolbads, so dass eine wirksame Reinigung erfolgt.

Das *Distickstoffoxyd* wurde einer Carba-Bombe mit Medizinalgas entnommen und zunächst mit O_2 -reicher flüssiger Luft in einer U-Falle unter dauerndem Pumpen kondensiert. Die weitere Reinigung geschah genau wie beim *Kohlendioxyd* durch wiederholte Umsublimation zwischen CO_2 -Methanol-Bädern und flüssiger Luft unter dauerndem Pumpen, wobei stets eine reichliche Endfraktion abgetrennt wurde. Auf eine Rektifikation des Gases wurde wegen der Schwierigkeit, ein Zersprengen der Blase beim Auftauen zu vermeiden, verzichtet. Der Tripelpunktspannung des gereinigten Messgases betrug $658,9_4$ mm Hg, praktisch gleich dem von BLUE & GIAUQUE angegebenen Wert $658,95$ mm Hg⁹⁾.

Propan wurde durch eine GRIGNARD-Reaktion gewonnen. Käufliches Isopropyljodid wurde mehrfach mit Wasser durchgeschüttelt, mit CaCl_2 über Nacht getrocknet, filtriert, mit P_2O_5 kurz nachgetrocknet und destilliert. Eine Probe des Destillats blieb beim Abkühlen mit flüssiger Luft klar, was die Abwesenheit von Feuchtigkeit anzeigte. Aus 29 g Magnesium (1,2 g-Atome), 200 ml trockenem Äther und einer Lösung von 100 ml Isopropyljodid in 100 ml trockenem Äther wurde die übliche GRIGNARD-Lösung bereitet und anschliessend durch Zutropfen von 90 ml Wasser langsam zersetzt. Das Rohpropan kondensierte man zusammen mit Ätherdampf in einer Ausfriertasche in einem CO_2 -Methanol-Bad. Letzteres wurde dann durch ein Bad von flüssigem Propan ersetzt und das Rohprodukt durch 2 Waschflaschen mit konz. H_2SO_4 zur Beseitigung des Äthers durch ein BULLER-Ventil in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle gezogen. Auf eine zweimalige Destillation zwischen -80° und -190° unter dauerndem Pumpen folgte noch eine Rektifikation in einer mit CO_2 -Methanol gekühlten Füllkörperkolonne. Mit der Mittelfraktion wurde diese Operation wiederholt und die zweite Mittelfraktion als Temperatargas verwendet.

Ergebnisse und Diskussion

1. Die Schmelzkurve von *Kohlendioxyd* hat TAMMANN in seinen Pionierarbeiten untersucht¹⁰⁾. Seine Messungen wurden später von BRIDGMAN wiederholt und weitergeführt¹¹⁾. TAMMANN's Arbeiten haben heute lediglich historisches Interesse, und auch BRIDGMAN's Ergebnisse sind für unsere Aufgabe nur von bedingtem Wert. Sein niedrigster Messdruck liegt bei 3400 kg/cm², so dass die Anfangsneigung der Schmelzkurve beim Tripelpunkt nur ungenau festgelegt werden kann. Dagegen er-

⁹⁾ R. W. BLUE & W. F. GIAUQUE, J. Amer. chem. Soc. 57, 991 (1935).

¹⁰⁾ G. TAMMANN, Wied. Ann. 68, 572 (1899); Z. physikal. Chem. 80, 737 (1912).

¹¹⁾ P. W. BRIDGMAN, Physic. Rev. 3, 126, 153 (1914).

füllen Messungen von MICHELS und Mitarbeitern, die nach der «Methode der blockierten Kapillare» ausgeführt wurden, die zu stellenden Ansprüche sehr gut¹²⁾. Sie sind in Fig. 1 zusammen mit unseren Ergebnissen, die Tab. 2 zeigt, eingetragen. Die

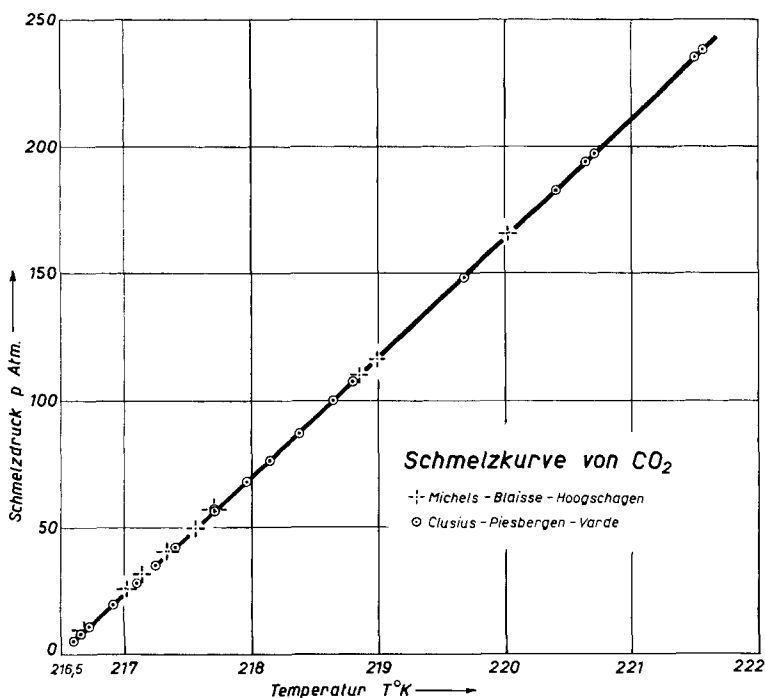


Fig. 1. Schmelzkurve von Kohlendioxyd
Ausgezogene Kurve nach Gl. (3)

Übereinstimmung ist vorzüglich, wobei man die verschiedenen Messmethoden und andersartigen Temperaturmessungen in beiden Laboratorien nicht vergessen darf. Letztere erfolgte bei den holländischen Autoren mit einem Pt-Widerstandsthermometer, bei uns mit dem Propan-Dampfdruck. Die ausgezogene Kurve entspricht der Interpolationsformel

$$\text{CO}_2 : T = 216,49 + 2,179 \cdot 10^{-2}p - 1,91 \cdot 10^{-6}p^2, \quad (3)$$

die den Druck in internationalen Atmosphären angibt. MICHELS stellte seine Ergebnisse bis 2800 Atm. durch eine Schmelzformel vom SIMON'schen Typ dar:

$$\log(p + 3515) = 2,86702 \log T - 3,1498832. \quad (4)$$

Den Tripelpunkt fand er zu $-56,57^\circ \text{C}$, was $216,59^\circ \text{K}$ entspricht, wenn man mit MICHELS den absoluten Eispunkt zu $273,16^\circ \text{K}$ ansetzt. Dieses Ergebnis stimmt scheinbar ausgezeichnet zu dem von uns beobachteten Wert $216,60^\circ \text{K}$. Tatsächlich beträgt aber die Diskrepanz $0,07^\circ$, wenn man den Unterschied der Eispunkte bei Gl. (1) u. (4) berücksichtigt. Wir möchten diesen Unterschied auf die Unsicherheit

¹²⁾ A. MICHELS, B. BLAISSE & J. HOOGSCHAGEN, *Physica* 9, 565 (1942).

des Absolutwertes der Temperatur beim Propandampfdruck zurückzuführen, dagegen dürfte der Temperaturkoeffizient des C_3H_8 -Dampfdrucks dadurch nur wenig in Mitleidenschaft gezogen sein. Andere Beobachtungen für die Schmelztemperatur sind mit Messungen der Schmelzwärme in Tab. 3 zusammengestellt. Von letzteren benutzen wir den Mittelwert 1938 cal/Mol.

Tabelle 2. Schmelzdrücke und -temperaturen von Kohlendioxyd

Punkt	Schmelzdruck p internat. Atm.	Tension C_3H_8 -Therm. mm Hg	Schmelztemp. $T^\circ K$, gemessen nach Gl. (1)	Schmelztemp. $T^\circ K$, berechnet nach Gl. (3)	$T^\circ_{gem.} - T^\circ_{ber.}$
11	238,0	490,6	221,57	221,57	0,00
12	235,0	489,0	221,50	221,51	-0,01
13	197,2	470,5	220,71	220,71	0,00
14	194,0	468,9	220,64	220,64	0,00
18	182,6	463,6	220,41	220,41	0,00
15	148,0	447,2	219,67	219,67	0,00
16	107,3	428,3	218,81	218,81	0,00
19	100,0	425,0	218,65	218,65	0,00
1	87,0	419,4	218,38	218,37	+0,01
5	76,2	414,4	218,15	218,14	+0,01
2	68,1	410,6	217,96	217,96	0,00
17	57,1	405,5	217,72	217,73	-0,01
20	57,0	405,5	217,72	217,73	-0,01
6	56,4	405,5	217,72	217,71	+0,01
3	42,0	399,1	217,40	217,40	0,00
21	35,0	396,0	217,25	217,25	0,00
7	28,0	393,0	217,10	217,10	0,00
4	19,6	389,4	216,92	216,92	0,00
8	10,6	385,6	216,72	216,72	0,00
9	7,9	384,4	216,66	216,66	0,00
10 _{Trip.}	5,1	383,2	216,60	216,60	0,00
1. Messtag Punkte	1-4	4. Messtag Punkte	18-21; Tripelpunkt	10	
2. Messtag Punkte	5-9		Punkte 1-9 mit 120 kg/cm ² -Manometer		
3. Messtag Punkte	11-17		Punkte 10-21 mit 300 kg/cm ² -Manometer		

Tab. 4 enthält Werte für die Anfangsneigung der Schmelzkurve. Lässt man TAMMANN'S Wert fort, so fällt dp/dT um so kleiner aus, je niedriger die Messdrucke sind. Dies ist gut erklärlich. Die verwendeten Interpolationsformeln haben nur eine mathematische, aber keine eigentliche physikalische Bedeutung. Sie stellen die Ergebnisse so dar, dass die Summe der Abweichungen der gemessenen von den berechneten Werten in dem ganzen Druckbereich verschwindet. Greift man z. B. aus den von MICHELS bis 2800 Atm. bestimmten Daten die Messpunkte bis 260 Atm. heraus, was dem von uns überstrichenen Druckbereich entspricht, so wird die Summe der Abweichungen der von MICHELS gemessenen Werte von den nach Gl. (4) berechneten nicht mehr null. Es gilt in diesem beschränkten Druckbereich vielmehr

$$p_{gem} - p_{ber} = -0,68 T + 148,6 \quad (5)$$

$$dp_{gem}/dT = (dp_{ber}/dT) - 0,68. \quad (5a)$$

Deshalb geht der in Tab. 4 berechnete Wert von MICHELS u. Mitarb. in $46,59 - 0,68 = 45,91$ Atm./Grad für seine gemessenen Werte über. Mit der Korrektur (5a) fällt er also mit unserem Er-

Tabelle 3. *Tripelpunkttemperaturen und Schmelzwärmen von Kohlendioxyd*

Temperatur °C	Schmelzwärme cal/Mol	Autor
- 56,24	1925	J. P. KUENEN & W. G. ROBSON, Philos. Mag. [6] 3, 622 (1902)
- 56,2	1990	O. MAASS & W. H. BARNES, Proc. Roy. Soc. London A 111, 224 (1926)
- 56,60	-	P. W. BRIDGMAN, J. Amer. chem. Soc. 49, 1174 (1927)
- 57,5 (!)	1900	A. EUCKEN & F. HAUCK, Z. physikal. Chem. 134, 161 (1928)
- 56,57	-	C. H. MEYERS & M. S. VAN DUSEN, Bur. Standards, J. Res. 10, 381 (1933)
- 56,57	-	MICHELS, BLAISSE & HOOGSCHAGEN ¹²⁾
- 56,50	-	Diese Arbeit. Propandampfdruck 383,2 mm Hg am Tripelpunkt des CO ₂

Tabelle 4. *Werte der Anfangsneigung dp/dT der Schmelzkurve von Kohlendioxyd*

Druckbereich	dp/dT in Atm/Grad	Autoren
bis 4000 kg/cm ²	~50	TAMMANN ¹⁰⁾
bis 12000 kg/cm ²	47,9	BRIDGMAN ¹¹⁾
bis 2830 Atm	(46,5 _g)	MICHELS, BLAISSE & HOOGSCHAGEN ¹²⁾
	45,9 ₁	korrigiert (siehe Text)
bis 238 Atm	45,9 ₂	diese Arbeit

gebnis exakt zusammen. Mit den BRIDGMAN'schen Werten lässt sich eine entsprechende Prüfung natürlich nicht anstellen, weil unter 3400 kg/cm² keine Daten vorliegen.

Für die Volumenänderung erhält man

$$\text{CO}_2 : \Delta v = v_{\text{flüssig}} - v_{\text{fest}} = \frac{L_e \cdot 41,3}{T_e \cdot dp/dT_e} = \frac{1938 \cdot 41,3}{216,60 \cdot 45,9} = 8,05 \text{ cm}^3/\text{Mol.}$$

Mit einem Molvolumen $v_{\text{flüssig}} = 37,36 \text{ cm}^3$ am Tripelpunkt¹³⁾ wird $v_{\text{fest}} = 37,36 - 8,05 = 29,31 \text{ cm}^3/\text{Mol}$. Das Verhältnis der Molvolumina ergibt sich zu

$$v_{\text{flüssig}}/v_{\text{fest}} = 37,36/29,31 = 1,274. \tag{6}$$

2. *Distickstoffoxyd* scheint von anderer Seite noch nicht untersucht worden zu sein. Unsere Ergebnisse sind auf Fig. 2 dargestellt und in Tab. 5 mitgeteilt. Die Schmelzkurve folgt der Funktion

$$\text{N}_2\text{O} : T = 182,24 + 1,716 \cdot 10^{-2}p - 1,91 \cdot 10^{-6}p^2, \tag{7}$$

wobei der Druck wieder in internationalen Atmosphären angegeben ist. Daraus ergibt sich dp/dT zu 58,3 Atm/Grad am Tripelpunkt. BLUE & GIAUQUE haben die Schmelzwärme zu 1563,0 cal/Mol bestimmt⁹⁾. Man erhält damit für die Volumenänderung am Tripelpunkt

$$\text{N}_2\text{O} : \Delta v = v_{\text{flüssig}} - v_{\text{fest}} = \frac{1563,0 \cdot 41,3}{182,26 \cdot 58,3} = 6,07_5 \text{ cm}^3/\text{Mol.} \tag{9}$$

¹³⁾ U. BEHN, Ann. Physik [4] 3, 733 (1900).

Tabelle 5. Schmelzdrücke und -temperaturen von Distickstoffoxyd

Punkt	Schmelzdruck p internat. Atm.	Tension N_2O -Therm. mm Hg	Schmelztemp. $T^\circ K$ gemessen nach Gl. (2)	Schmelztemp. $T^\circ K$ berechnet nach Gl. (7)	$T^\circ_{\text{gem.}} - T^\circ_{\text{ber.}}$
15	251,5	849,1	186,45	186,44	+ 0,01
16	243,5	842,3	186,31	186,31	0,00
17	218,0	821,8	185,89	185,89	0,00
18	212,0	816,9	185,79	185,79	0,00
19	183,0	793,7	185,31	185,32	- 0,01
20	177,0	789,0	185,21	185,22	- 0,01
21	146,0	765,1	184,70	184,71	- 0,01
22	142,0	762,0	184,63	184,64	- 0,01
23	109,0	737,1	184,08	184,09	- 0,01
24	106,0	734,8	184,03	184,04	- 0,01
8	102,0	732,0	183,97	183,97	0,00
9	89,0	722,7	183,76	183,75	+ 0,01
10	80,0	715,9	183,60	183,60	0,00
11	70,0	708,6	183,44	183,44	0,00
12	60,0	701,2	183,27	183,27	0,00
1	53,6	696,5	183,16	183,16	0,00
25	49,0	692,6	183,07	183,08	- 0,01
13	48,6	692,8	183,07	183,07	0,00
2	42,6	688,7	182,97	182,97	0,00
3	32,8	681,8	182,81	182,80	+ 0,01
4	22,0	674,0	182,62	182,62	0,00
14	18,0	671,1	182,55	182,55	0,00
5	11,2	666,4	182,44	182,43	+ 0,01
6	6,6	663,2	182,36	182,35	+ 0,01
7 _{Trip.}	0,9	658,9	182,26	182,26	0,00
1. Messtag Punkte 1-7		Punkte 1-14 mit 120 kg/cm ² -Manometer			
2. Messtag Punkte 8-14		Punkte 15-25 mit 300 kg/cm ² -Manometer			
3. Messtag Punkte 15-25					

Die Dichte des flüssigen Distickstoffoxyds ist leider nicht mit einer Genauigkeit bekannt, die man sich wünschen möchte. QUINN & WERNIMONT messen vom kritischen Punkt bis -50° hinab¹⁴⁾. In diesem Gebiet finden sie den Zusammenhang

$$\rho_{\text{flüssig}} = 0,459 + 0,00111(t_k - t) + 0,1222 \sqrt[3]{t_k - t}, \quad (9)$$

meinen aber: "... it will be noted, that the agreement is not especially good." Mit $t_k = 38,8^\circ C$ und $t = -90,9^\circ C$ ergibt sich aus (9) die extrapolierte Dichte am Tripelpunkt zu 1,222. GMELIN's Handbuch¹⁵⁾ führt für die Flüssigkeitsdichte am Schmelzpunkt 1,229 an und bezieht sich auf die Arbeit von DE SMEDT & KEESOM⁴⁾ – dort steht aber 1,299, ohne dass die holländischen Autoren eine Quelle zitieren. Wir benutzen den Wert 1,229, der auch durch ältere Beobachtungen gestützt ist¹⁵⁾. Übrigens spielt eine Unsicherheit von $v_{\text{flüssig}}$ für die relative Volumenänderung beim

¹⁴⁾ E. L. QUINN & G. WERNIMONT, J. Amer. chem. Soc. 51, 2007 (1929).

¹⁵⁾ GMELIN's Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nummer 4 (Stickstoff). 8. Aufl., Verlag Chemie, GmbH., Berlin 1936, S. 525.

Schmelzen, auf die es uns ankommt, keine ausschlaggebende Rolle, weil ihr Einfluss etwa im Verhältnis $\Delta v/v_{\text{flüssig}}$ verkleinert wird. Man erhält dann am Tripelpunkt

$$v_{\text{flüssig}} = M/\rho_{\text{flüssig}} = 44,016/1,229 = 35,81_4 \text{ cm}^3,$$

$$v_{\text{fest}} = 35,81_4 - 6,07_5 = 29,74 \text{ cm}^3$$

und $v_{\text{flüssig}}/v_{\text{fest}} = 1,204$.

Die Volumenänderungen betragen damit 27,4% beim Kohlendioxyd und 20,4% beim Distickstoffoxyd, sind also von ähnlicher Grösse, ganz im Sinne der eingangs erwähnten Prinzipien der Isosterie.

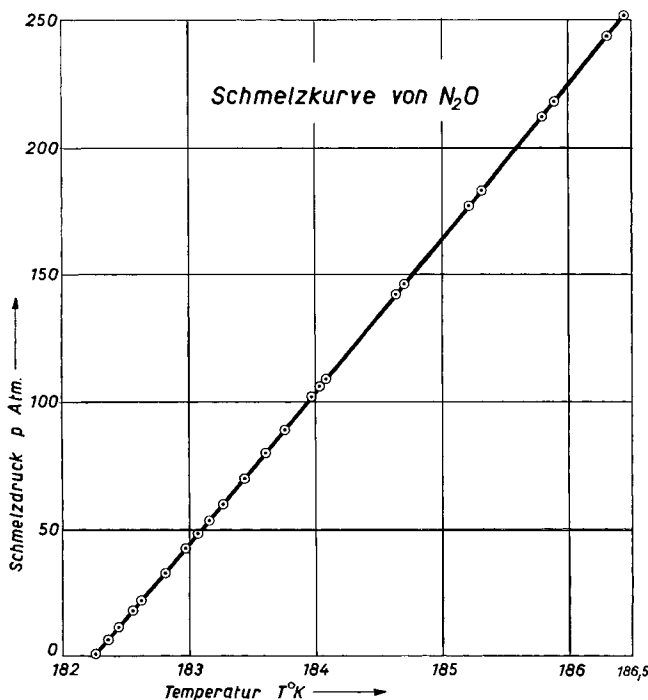


Fig. 2. Schmelzkurve von Distickstoffoxyd
Ausgezogene Kurve nach Gl. (7)

3. Es sei in dieser Hinsicht auf eine Bemerkung von MOELWYN-HUGHES verwiesen, die an ein Flüssigkeitsmodell von CLUSIUS-WEIGAND anknüpft¹⁶⁾). Dabei wird der durchschnittliche Platzbedarf einer Molekel im flüssigen Aggregatzustand als das Produkt aus dem mittleren Molekel-Abstand a und der hexagonalen Fläche O_L aufgefasst, die bei dichtester Packung in der Ebene auf eine Molekel entfällt:

$$v_{\text{flüssig}} = O_L a = (\sqrt{3} a^3 N_L)/2. \tag{10}$$

Da im kubisch-flächenzentrierten Gitter, wie es bei CO_2 und N_2O vorliegt, die Raumerfüllung durch

$$v_{\text{fest}} = a^3 N_L / \sqrt{2} \tag{11}$$

¹⁶⁾ E. A. MOELWYN-HUGHES, Physical Chemistry, Pergamon Press London 1957, S. 731.

gegeben ist, liefert dieses einfache Modell am Schmelzpunkt das Volumenverhältnis

$$v_{\text{flüssig}}/v_{\text{fest}} = \sqrt{3/2} = 1,225. \quad (12)$$

Man sollte also beim kubisch-flächenzentrierten Gitter einen Volumensprung von 22,5% erwarten, ein Wert, der dem beim CO₂ und N₂O beobachteten Betrag nahekommt.

Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu vielem Dank verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Schmelzkurve des Kohlendioxyds folgt bis 250 Atm. der Beziehung

$$T = 216,49 + 2,179 \cdot 10^{-2}p - 1,91 \cdot 10^{-6}p^2, \quad (3)$$

die des Distickstoffoxyds der Gleichung

$$T = 182,24 + 1,716 \cdot 10^{-2}p - 1,91 \cdot 10^{-6}p^2, \quad (7)$$

wobei der Druck in internationalen Atmosphären angegeben ist. Der Schmelzvorgang ist bei den beiden miteinander isothermen Gasen durch folgende Werte gekennzeichnet:

	Anfangs- neigung (dp/dT) in Atm./Grad	Volumen- änderung in cm ³ /Mol	Phasendichte g/cm ³		$v_{\text{flüssig}}/v_{\text{fest}}$ am Schmelz- punkt
			flüssig	fest	
Kohlendioxyd . . .	45,9	8,05	1,178	1,501	1,274
Distickstoffoxyd . .	58,3	6,07 ₅	1,229	1,480	1,204

Beide Gase kristallisieren hinsichtlich der Molekelschwerpunkte im kubisch-flächenzentrierten Gitter. Ein einfaches Flüssigkeitsmodell lässt dafür am Schmelzpunkt für das Verhältnis $v_{\text{flüssig}}/v_{\text{fest}}$ einen Wert von 1,225 erwarten, der nach obigen Zahlen von der Erfahrung ganz gut bestätigt wird.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

163. Benzimidazol-Derivate und verwandte Heterocyclen V¹⁾ Die Kondensation von o-Phenylendiamin mit aliphatischen und alicyclischen β -Ketoestern

von A. Rossi, A. Hunger, J. Kebrle und K. Hoffmann

(4. VI. 60)

In der IV. Mitteilung dieser Reihe wurde über die Kondensation von o-Phenylendiamin mit α - und γ -Phenylacetessigester berichtet. Der unerwartete Reaktionsverlauf mit α -Phenylacetessigester veranlasste uns, die von SEXTON²⁾ beschriebene Umsetzung von o-Phenylendiamin mit Acetessigester neu zu untersuchen. Anschliessend dehnten wir unsere Arbeit auch auf die Reaktion mit cyclischen β -Ketoestern aus.

¹⁾ IV. Mitt.: A. ROSSI, A. HUNGER, J. KEBRLE & K. HOFFMANN, Helv. 43, 1046 (1960).

²⁾ W. A. SEXTON, J. chem. Soc. 1942, 303.