

Mitteilung aus dem Institut für anorganische Chemie der Technischen
Hochschule Danzig

Molekularrefraktion, Molekularvolumen und Siedepunkt bei Molekülgittern¹⁾

Von Wilhelm Klemm

Mit 5 Figuren

(Eingegangen am 19. März 1935)

§ 1. Einleitung. Betrachtungen über den Quotienten: Molekularrefraktion/Molekularvolumen (im folgenden als Quotient abgekürzt) waren früher häufig. Denn man sah in der Molekularrefraktion ein Maß für die Eigen-Volumina der Molekeln, so daß der Quotient ein Maß für die Raumerfüllung in dem betreffenden Zustande (Krystall oder Flüssigkeit) war. Solche Betrachtungen haben heute nur noch einen beschränkten Wert; denn die ihnen zugrunde liegende Theorie von Clausius-Mosotti kann nur noch als eine rohe Annäherung gelten. Zudem ist es nach den heutigen Ansichten über den Atombau überhaupt fragwürdig, wie weit man von einer bestimmten Größe eines Moleküls sprechen kann, da ja die Dichte der Elektronenwolken nach außen nicht sprunghaft, sondern allmählich abfällt. Immerhin darf nicht verkannt werden, daß im großen und ganzen der Quotient ein vernünftiges Bild von der Raumerfüllung gibt. Er liefert z. B. für das schon bei 4° abs. siedende, also offenbar sehr locker gebaute Helium einen Wert von rund 0,02 (= 2%), also eine sehr geringe, für den sehr hoch siedenden Kohlenstoff (Diamant) einen Wert von 0,62 (= 62%), also eine sehr dichte Raumerfüllung. Das

¹⁾ Die vorliegenden Betrachtungen wurden bereits vorgetragen bei der Tagung der nordwestdeutschen Chemiedozenten in Hamburg 1931, vgl. dazu Ztschr. angew. Chem. 45, 114 (1932).

ist sicherlich richtiger als die Ergebnisse solcher Betrachtungen, die die betreffenden Krystalle aus starren Kugeln aufbauen, wobei man für das Helium eine Raumerfüllung von 74%, für den Diamanten eine solche von nur 34% erhält! Freilich gibt es einige, allerdings Ausnahmefälle¹⁾, bei denen der Quotient Werte annimmt, die unsinnig sind, z. B. bei einigen Alkalimetallen, bei denen die Refraktion der (gasförmigen!) Atome größer ist als das Atomvolumen der Metalle, so daß die Raumerfüllung also über 100% betragen würde; aber es ist hier auch sicherlich unzulässig, die freien Atome als unverändert im Metallgitter anzunehmen.

Der Quotient hat aber neuerdings noch eine besondere Bedeutung erhalten. Denn nach der Dispersionstheorie der van der Waalsschen Kräfte ist das Anziehungspotential eines Molekülpaars, bei dem weder Coulombsche noch Dipolkräfte vorhanden sind, durch den Ausdruck $E = -\frac{3}{4} \cdot h \nu_0 \left(\frac{\alpha}{r^3}\right)^2$ gegeben, d. h. das Potential ist, wenn man von der Variation der Eigenfrequenz ν_0 absieht, dem Quadrat des Quotienten proportional; denn die Polarisierbarkeit α ist bekanntlich der Refraktion und r^3 dem Volumen proportional. Im Zusammenhang mit dieser Theorie ist es daher sicherlich nützlich, sich einmal an einem größeren Material über die Gesetzmäßigkeiten für den Verlauf des Quotienten bei Molekülgittern zu unterrichten.

Für solche Betrachtungen empfiehlt es sich, sich auf die Molekularrvolumina beim absoluten Nullpunkt zu beziehen, für die durch die Untersuchungen von W. Biltz im letzten Jahrzehnt ein großes Material gesammelt worden ist. Mit Bezugnahme auf die Theorie der van der Waalsschen Kräfte wäre es besonders wertvoll, den Quotienten mit der Sublimationsenergie zu vergleichen. Da das ohne weiteres nicht möglich ist, weil die nötigen Unterlagen fehlen, sind in den folgenden Figuren die Quotienten gegen die Siedetemperaturen aufgetragen, welche nach der Troutonschen Regel ungefähr den Verdampfungswärmen parallel gehen.

¹⁾ Hierauf machte J. H. de Boer, Chemisch Weekblad 29, 34 (1932) aufmerksam.

Die experimentellen Daten für die Refraktion und die Siedepunkte wurden der Literatur entnommen. Man verwendete durchweg Refraktionswerte für die D-Linie. Richtiger wäre es, sich auf die Wellenlänge ∞ zu beziehen, jedoch liegt hier noch nicht genügend Material vor. Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, daß die Refraktionswerte zum Teil für den gasförmigen, zum Teil für den flüssigen Zustand bestimmt sind. Wir haben von einer Umrechnung auf einen Vergleichszustand, etwa gasförmig, abgesehen, da die Unterschiede nicht sehr groß sind und außerdem die Unterlagen für eine Umrechnung noch nicht genügend gesichert erscheinen¹⁾. Zum anderen ist bei einigen Stoffen, die sublimieren, nur die Sublimationstemperatur,

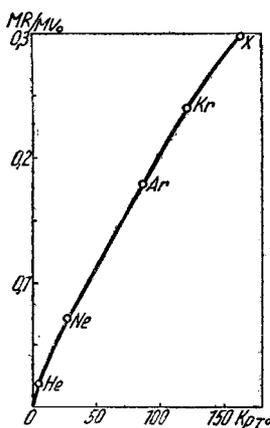


Fig. 1

nicht aber die Siedetemperatur bekannt. Wir haben auch hier von dem Versuch einer Umrechnung abgesehen, da der Unterschied für unsere erste Übersicht nicht sehr wesentlich sein dürfte.

§ 2. Der Verlauf des Quotienten bei den Edelgasen. Fig. 1 zeigt den Verlauf des Quotienten für die Edelgase. Erwartungsgemäß ergibt sich eine ganz glatte Kurve: mit steigendem Siedepunkt steigt auch der Quotient. Im Sinne der Clausius-Mosottischen Theorie würde dieses bedeuten, daß mit steigendem Siedepunkt, d. h. steigenden Gitterkräften, die Raumerfüllung größer wird.

§ 3. Mehratomige Moleküle ohne Dipolmoment. In Fig. 2 sind Stoffe mit zwei-, drei-, vier-, fünf-, sechs- und achtatomigen Molekülen aufgezeichnet, die entweder dipolfrei sind oder bei denen zum mindesten die Dipolkräfte neben den unpolaren van der Waalsschen Kräften zurücktreten dürften. Es ergibt sich auch hier ein sehr glatter Verlauf des Quotienten, wenn man jeweils die Stoffe mit gleicher Atomzahl zusammenfaßt — also eine ganz ähnliche Gesetzmäßigkeit, wie bei den Molekularwärmen. Zum Vergleich ist in der Fig. 2 (mit ① bezeichnet) die Kurve für die Edelgase ein-

¹⁾ Vgl. z. B. K. Fajans, Ztschr. phys. Chem. 24, 107 (1934).

gezeichnet. Die Kurve für die zweiatomigen Moleküle ist bei tieferen Temperaturen — mit Ausnahme des etwas abseits liegenden H_2 — mit der der Edelgase identisch, weicht aber bei höheren Temperaturen deutlich ab. Von dreiatomigen Molekülen ist zum Vergleich nur N_2O geeignet, das in dem erwarteten Sinne nach rechts liegt. Für drei- und vieratomige Moleküle ist das Material sehr reichhaltig; man ersieht hier mit aller Deutlichkeit, wie die Lage der Kurven von der Atomzahl im Molekül bestimmt ist. Die wenigen Beispiele, die für

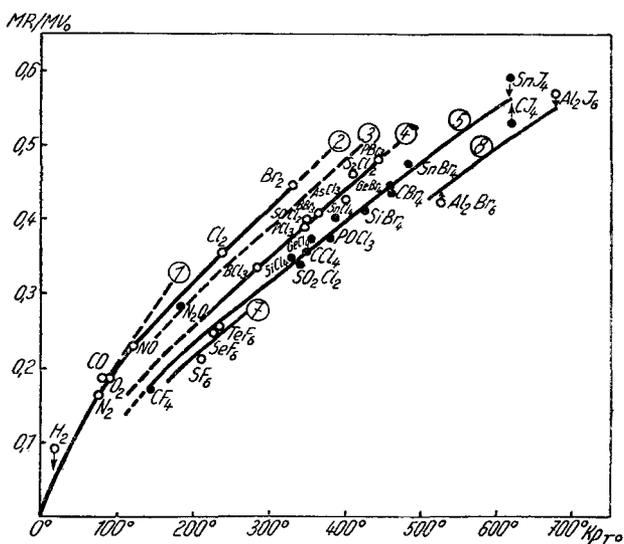


Fig. 2

sieben- und achtatomige Moleküle vorhanden sind, fügen sich in die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten recht gut ein.

Man kann das Ergebnis der Fig. 2 auch so ausdrücken, daß die Werte für die Quotienten bei gleicher Siedetemperatur um so niedriger ausfallen, je größer die Atomzahl ist. Das erscheint verständlich. Während nämlich bei den Edelgasen die Molekularrefraktion ein Maß für die Polarisierbarkeit der als Moleküle fungierenden Einzelatome darstellt, ist bei einem Molekül wie bei CCl_4 die Molekularrefraktion aus mindestens vier Anteilen gleicher Größe zusammengesetzt. Die Refraktion eines einzelnen Chloratoms, die ja in erster Linie die Stärke

der van der Waalsschen Kräfte bestimmt, ist also viel kleiner als der Gesamtrefraktion entspricht. Man kann es vielleicht auch so ausdrücken, daß die Quotienten bei gleicher Siedetemperatur um so niedriger ausfallen, je sperriger das Molekül ist.

§ 4. Ausnahmen. Eine Reihe von Stoffen fügen sich der in Fig. 2 gegebenen Regelmäßigkeit nicht bzw. nur schlecht. Zu hohe Quotienten finden sich bei CS_2 , TiCl_4 und SnJ_4 . Bei diesen Stoffen liegt eine auffällig große Dispersion vor; die Werte würden hier erheblich besser werden, wenn man sie auf die Wellenlänge ∞ beziehen würde. Wesentlich zu niedrige Werte liefern CO_2 , BF_3 , SiF_4 , GeF_4 und CJ_4 . Der letztgenannte Fall ist ohne wesentliche Bedeutung, da es sich sowohl bei der Refraktion wie beim Siedepunkt um einen extrapolierten Wert handelt.

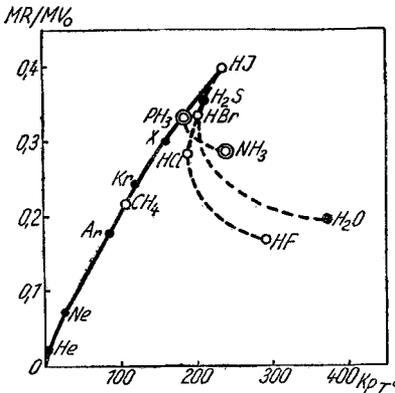


Fig. 3

Bei den übrigen liegen sublimierende Verbindungen vor, bei denen es an und für sich schon bedenklich ist, die Sublimationstemperatur an Stelle der Siedetemperatur zu verwenden. Man überzeugte sich aber, daß auch bei einer Umrechnung auf die Siedetemperatur die Unstimmigkeit nicht beseitigt wird. Sie dürfte darin begründet sein, daß hier neben den unpolaren auch elektrostatische Kräfte eine gewisse

Rolle spielen. Wie in § 6 gezeigt werden wird, erhöhen diese die Siedetemperatur viel stärker, als sie das Molekularvolumen verkleinern.

§ 5. Wasserstoffverbindungen ohne Dipolmoment. In Fig. 3 ist schließlich eine Reihe von Wasserstoffverbindungen zusammengestellt. Soweit diese kein oder nur ein sehr geringes Dipolmoment besitzen (CH_4 , PH_3 , HJ), liegen sie auf der Kurve für die Edelgase und nicht, wie man zunächst erwarten sollte, auf den Kurven, die ihrer Atomzahl entspricht. Diese Wasserstoffverbindungen stehen damit in einem entschiedenen Gegensatz etwa zu den Fluoriden oder

Chloriden. Man beachte z. B. den Unterschied zwischen CH_4 und CF_4 ! Es besagt dieses Verhalten, daß diese Verbindungen, die man sich ja durch Einbau von Wasserstoffkernen in edelgasförmige Elektronenhüllen entstanden denken kann, in ihren Kräftewirkungen nach außen den Edelgasen außerordentlich ähnlich sind.

§ 6. Einfluß des Dipolmomentes. Die eben gefundenen Beziehungen gelten aber nur für dipolfreie Moleküle. Dipole wirken, wie Fig. 3 zeigt, dahin, daß der betreffende Stoff von der nach seiner Atomzahl für ihn zuständigen Kurve um so mehr nach rechts verschoben erscheint, je stärker dieser Dipol neben den nur auf die Polarisierbarkeit zurückgehenden Kräften zur Geltung kommt. Dies kann man besonders schön an der Reihe HJ , HBr , HCl , HF verfolgen.

Der Grund für diesen Einfluß des Dipols ist leicht einzusehen. An sich wird der Dipol sowohl den Siedepunkt erhöhen wie das Molekularvolumen erniedrigen; wirkte er auf beide Größen in annähernd der gleichen Weise, so würden sich nur die Quotienten längs der zuständigen Kurve verschieben. Da

dies nicht der Fall ist, wird offenbar der Siedepunkt viel stärker beeinflußt als das Molekularvolumen. Zur Erklärung ist folgendes Bekannte in Erinnerung zu rufen. Das Molekularvolumen ist dadurch bestimmt, daß Kräftegleichgewicht herrscht, der Siedepunkt gibt dagegen ein Maß für die Anziehungs- (bzw. Trennungs-)energie. Der Zusammenhang zwischen Anziehungskräften und -energie ist sehr wesentlich von der Potenz des Anziehungsgesetzes abhängig. Um dies zu erläutern, sind in Fig. 4 folgende — an sich nicht realisierbaren — Fälle gezeichnet: Fig. 4b verzeichnet 2 Atome, die sich durch van der Waals'sche Kräfte (7. Potenz) anziehen und deren Abstößungskräfte mit der 10. Potenz von der Entfernung abhängig sind. Nun denken wir uns gemäß Fig. 4a 2 Ionen mit genau

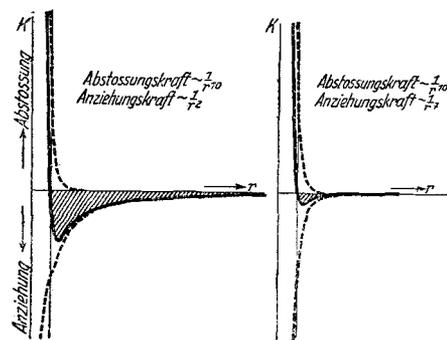


Fig. 4a

Fig. 4b

dem gleichen Abstoßungsgesetz wie diese Atome, deren Ladung so dimensioniert ist, daß die Anziehungskräfte bei der gleichen Entfernung mit den abstoßenden Kräften im Gleichgewicht sind wie bei den Atomen in 4b. Nach unserer Annahme sind also die Anziehungskräfte im Gleichgewicht in beiden Fällen gleich groß. Die Trennungsenergie, der die schraffierte Fläche entspricht, ist aber bei den Ionen mehr als 10-mal so groß wie bei den Atomen. Mit anderen Worten: Je kleiner die Potenz der Anziehungskraft ist, desto größer wird bei gleicher Anziehungskraft die Trennungsarbeit. Nun kommt bei den dipolhaltigen Stoffen zu den unpolaren van der Waalsschen Kräften, die etwa von der 7. Potenz der Entfernung abhängig sind, noch ein Dipolanteil hinzu, der mit der 3. Potenz geht. Es ergibt sich aus dem vorhergehenden ohne weiteres, daß sich der Dipol in der Trennungsarbeit, d. h. dem Siedepunkt, viel stärker auswirken muß als in den Kräften, d. h. im Volumen.

Auf die gleiche Weise dürften die Abweichungen bei den im § 4 genannten Fluoriden zu erklären sein. Schließlich wird so auch verständlich, daß die Raumerfüllung bei Salzen keineswegs abnorm groß ist, obwohl die Gitterenergien 100 und mehrmals so groß sind wie etwa bei den Edelgasen. So seien folgende Quotienten genannt: LiF 0,24, CsJ 0,43, MgO 0,40, BaTe 0,62. Leider sind hier die Verhältnisse aus verschiedenen Gründen viel schwerer zu übersehen als bei Moleküllittern, so daß auf eine Behandlung vorläufig verzichtet wird.

§ 7. Organische Verbindungen. Die bisher benutzten Annahmen reichen durchaus aus, um das hier vorhandene recht zahlreiche Material zu ordnen.

a) Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe (vgl. Fig. 5) rücken von der Edelgaskurve um so mehr nach rechts, je größer die Anzahl C-Atome ist. Dabei wirkt eine CH_3 -Gruppe etwa wie ein Atom. Bei wachsender Kettenlänge nähert sich die Raumerfüllung einem konstanten Wert. Dies ist durchaus damit in Einklang, was wir auf Grund der röntgenographischen Bestimmungen über ihre Struktur wissen: Im Krystall liegen die Ketten in ihrer Längsrichtung nebeneinander; an der Oberfläche der so entstandenen Pakete liegen die endständigen CH_3 -Gruppen. Dieses Modell verlangt natürlich bei hinreichend großer Kettenlänge konstante Raumerfüllung, weil

dann der Einfluß der Endglieder praktisch verschwindet. Es schließt dagegen nicht aus, daß der Siedepunkt mit der Kettenlänge steigt.

b) Bemerkenswert ist, daß von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen C_3H_4 fast genau auf der Edelgaskurve liegt und daß sich auch C_2H_2 nicht weit davon entfernt, obwohl diese Verbindungen 2 C-Atome besitzen. Die Erklärung liegt nahe: die doppelte und die dreifache Bindung bewirken einen

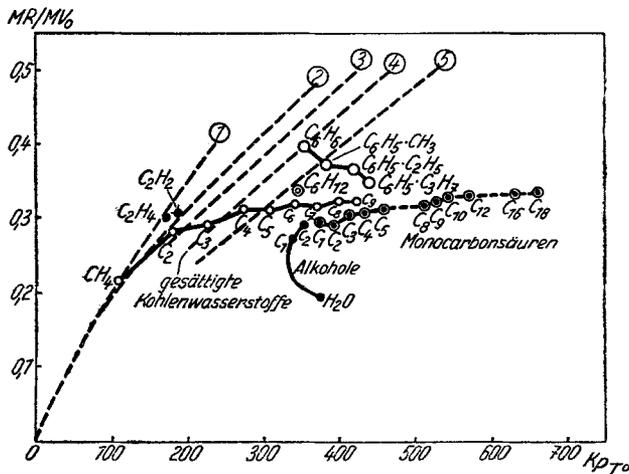


Fig. 5

starken Zuwachs von Molekularvolumen und Molekularrefraktion. Da gleichzeitig der C—C-Abstand nicht wächst, sondern sogar kleiner wird, kann der Zuwachs nur daher kommen, daß die Bahnen der Elektronen der doppelten bzw. dreifachen Bindung ziemlich weit nach außen gehen und so dazu führen, daß der tote Raum zwischen den beiden CH_2 - bzw. CH -Kugeln gleichsam ausgeschmiert wird, so daß ein nahezu rundes Molekül entsteht, das sich ähnlich wie ein Edelgasatom verhält¹⁾.

c) Sehr gut ordnet sich auch das Benzol ein. Es entspricht seiner „halbgesättigten“ Konstitution, daß sein Quotient höher liegt als den aliphatischen Kohlenwasserstoffen entspricht, aber niedriger als für C_2H_4 , das den Edelgasen

¹⁾ Vgl. dazu auch W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig 1934, S. 305—306.

folgt. Werden aber CH_3 - usw. Gruppen angehängt, so wird die Raumerfüllung schlechter und der der aliphatischen Kohlenwasserstoffe ähnlicher. Cyclohexan liegt, ganz wie man es erwarten würde, zwischen Benzol und Hexan, aber näher an dem letzteren.

d) Der Einfluß der Dipole schließlich zeigt sich darin, daß die Kurven für die Alkohole und Carbonsäuren, denen sich die nicht eingezeichneten Aldehyde anschließen, bei fast gleichem Quotienten nach höheren Siedetemperaturen zu verlagert sind. Es ist aber sehr befriedigend, daß sie sich um so mehr den Kohlenwasserstoffen anschließen, je länger die Kette ist, weil dann die besondere Gruppe gegenüber der langen CH_2 -Kette nicht mehr viel ausmacht.

Sehr klare Beispiele für den Einfluß der Dipole finden sich ferner bei den Halogenderivaten des Methans, die aber im einzelnen nicht besprochen werden sollen, da sie nichts grundsätzliches Neues bringen.